

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(11)Publication number : **2003-307850**(43)Date of publication of application : **31.10.2003**

(51)Int.Cl. **G03F 7/039**
 C08F 12/14
 C08F 16/22
 C08F 20/22
 C08F 20/26
 C08F 32/04
 G03F 7/004
 H01L 21/027

(21)Application number : **2002-112257**(71)Applicant : **FUJI PHOTO FILM CO LTD**(22)Date of filing : **15.04.2002**(72)Inventor : **KANNA SHINICHI**
 MIZUTANI KAZUYOSHI
 SASAKI TOMOYA

(54) POSITIVE RESIST COMPOSITION**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive resist composition suitable for use under an exposure light source of ≤ 160 nm, particularly F2 excimer laser light (157 nm), and specifically to provide a positive resist composition having satisfactory transmittance when a light source of 157 nm is used, less liable to cause line edge roughness and forming a resist film less liable to leave a film in an exposed region when exposed and developed.

SOLUTION: A positive resist composition is provided which comprises (A) a specified compound which generates an acid upon irradiation with an actinic ray or a radiation, (B) a resin having a specified repeating unit and having solubility in an alkali developing solution increased by the action of an acid and (C) a solvent.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

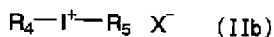
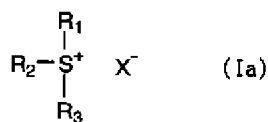
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

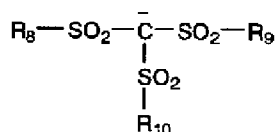
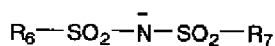
[Claim 1] (A) The following general formula (Ia) or (IIb) the compound expressed which generates an acid by the exposure of an activity beam of light or a radiation, the positive-resist constituent characterized by containing the resin to which the solubility to an alkali developer increases according to the operation of an acid which has at least one sort of repeat units chosen from the repeat unit expressed with – (VI), and a (B) following (general formula I) (C) solvent.

[Formula 1]



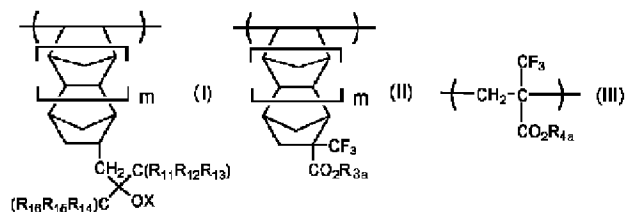
R1–R5 express respectively the aromatic hydrocarbon radical which may have the general formula (Ia) and (IIb) the aliphatic hydrocarbon radical which may have the substituent independently, or the substituent by setting. However, it may join together mutually and two of R1–R3 pieces may form a ring, and it may join together mutually and, as for R4 and R5, they may form a ring. X– expresses either of the following anions.

[Formula 2]

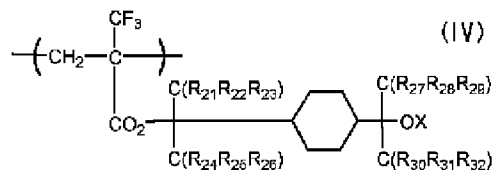
X⁻;

In above-mentioned X⁻, R₆-R₁₀ express respectively the aliphatic hydrocarbon radical which may have the substituent independently. However, it may join together mutually and a ring may be formed, and it may join together mutually and, as for R₆ and R₇, two of R₈-R₁₀ pieces may form a ring.

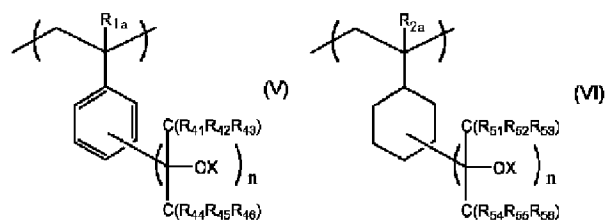
[Formula 3]



[Formula 4]



[Formula 5]



In a general formula (I) and (II), m expresses 0 or 1. In a general formula (I) and (IV)–(VI), X expresses the radical decomposed according to an operation of a hydrogen atom or an acid. In a general formula (I), although R₁₁–R₁₆ express a hydrogen atom, a fluorine atom, or a fluoro alkyl group independently respectively, at least one is not a hydrogen atom. In a general formula (II), R_{3a} expresses the radical decomposed according to an operation of a hydrogen atom or an acid. In a general formula (III), R_{4a} expresses the radical decomposed according to an operation of a hydrogen atom or an acid. In a general formula (IV), although R₂₁–R₃₂ express a hydrogen atom, a fluorine atom, or a fluoro alkyl group independently respectively, at least one is not a hydrogen atom. In a general formula (V) and (VI), R_{1a} and R_{2a} express a hydrogen atom, a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, a cyano group, or a trifluoromethyl radical. Although R₄₁–R₄₆, and R₅₁–R₅₆ express a hydrogen atom, a fluorine atom, or a

fluoro alkyl group independently respectively, at least one and at least 1 of R51–R56 of R41–R46 are not hydrogen atoms. n expresses the integer of 1–5.

[Claim 2] Furthermore, the positive-resist constituent according to claim 1 characterized by containing the (D) fluorine and/or a silicon system surface active agent.

[Claim 3] Furthermore, the positive-resist constituent according to claim 1 or 2 characterized by containing (E) organic base nature compound.

[Claim 4] The positive-resist constituent according to claim 1 to 3 characterized by using vacuum-ultraviolet light 160nm or less as the exposure light source.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the positive-resist constituent used suitable for micro lithography processes, such as manufacture of a VLSI and a high capacity microchip, and other photofabrication processes. Furthermore, it is related with the positive-resist constituent which can form in detail the pattern made highly minute using vacuum-ultraviolet light 160nm or less.

[0002]

[Description of the Prior Art] the integrated circuit is raising the degree of integration increasingly, and consists of the line breadth below a quarter micron in manufacture of semi-conductor substrates, such as a VLSI, -- processing of a detailed pattern has overly come to be needed. As one of the means which attains detailed-ization of a pattern, short wavelength-ization of the exposure light source used in the case of the pattern formation of a resist is known.

[0003] For example, i line (365nm) of a high pressure mercury vapor lamp has been used for manufacture of the semiconductor device of the degree of integration to 64M bit as the light source to current. As a positive resist corresponding to this light source, many constituents containing the naphthoquinonediazide compound as novolak resin and a sensitization object were developed, and sufficient result has been stored in processing of the line breadth to about 0.3 micrometers. Moreover, instead of i line, KrF excimer laser light (248nm) has been adopted as manufacture of the semiconductor device of a 256 M bit or more degree of integration as the exposure light source. Furthermore, in order to form use of the ArF excimer laser light (193nm) which is the light source of short wavelength, and a pattern 0.1 more micrometers or less from recent years for the purpose of semi-conductor manufacture of the degree of integration beyond 1G bit, use of F2 excimer-laser light (157nm) is considered.

[0004] According to short-wavelength-izing of these light sources, the constituent and its compound structure of a resist ingredient are also changing a lot. That is, in the resist containing conventional novolak resin and a conventional naphthoquinonediazide compound, since the absorption in a 248nm far-ultraviolet field was large, light stopped fully easily being able to reach to a resist pars basilaris ossis occipitalis, and only the pattern of a taper configuration was obtained by low sensibility. In order to solve such a problem, the constituent which combined the compound (photo-oxide generating agent) which generates an acid in

the exposure of far-ultraviolet light, and the so-called chemistry magnification mold resist came to be developed, using the resin which made the basic frame small Pori (hydroxystyrene) of absorption in 248nm field, and was protected by the acidolysis radical as a principal component. By the catalyst decomposition reaction of the acid generated in the exposure section, since a chemistry magnification mold resist changes the solubility over a developer, it can form a high resolution pattern by high sensitivity.

[0005] However, since the compound which has an aromatic series radical essentially had big absorption to 193nm wavelength field when ArF excimer laser light (193nm) is used, engine performance sufficient by the above-mentioned chemistry magnification mold resist was not obtained.

[0006] It replaces with the acidolysis nature resin which introduced into the principal chain or side chain of a polymer the alicyclic structure which does not have absorption for the acidolysis nature resin which makes Pori (hydroxystyrene) a basic frame in 193nm to this problem, and amelioration of a chemistry magnification mold resist is achieved.

[0007] However, to F2 excimer-laser light (157nm), it became clear also in the above-mentioned alicycle mold resin that absorption of 157nm field is large and inadequate for obtaining the pattern 0.1 micrometers or less made into the purpose. On the other hand, it is reported by Proc.SPIE.Vol.3678.13 page (1999) that the resin which introduced the fluorine atom (perfluoro structure) has sufficient transparency for 157nm. the structure of an effective fluoro-resin -- Proc.SPIE.Vol.3999.330 page (2000) -- said -- 357 pages (2000) -- said -- it is come to propose 365 pages (2000), WO -00/No. 17712, etc.

[0008] However, if the processing dimension of a pattern made the conventional resist constituent containing a fluoro-resin detailed and it ran short of the contrast of image formation, since the border area of an unexposed part and the exposure section would become ambiguous and homogeneous (the Rhine edge roughness) aggravation of the edge of the Rhine pattern would become remarkable, this solution was desired. Moreover, after it exposed the conventional resist constituent containing a fluoro-resin on the resist film and it carried out the development, the exposure field had concern of negative-izing which a residual membrane produces.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is to offer the positive-resist constituent which a residual membrane cannot generate easily to an exposure field after are offering 160nm or less and the especially suitable positive-resist constituent for use of the exposure light source of F2 excimer-laser light (157nm), and permeability sufficient at the time of 157nm light source use is specifically shown, being hard to generate the Rhine edge roughness, exposing on the resist film and carrying out a development.

[0010]

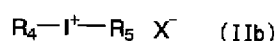
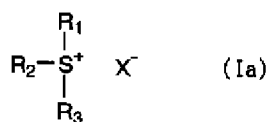
[Means for Solving the Problem] this invention person etc. reached [being splendidly attained because the purpose of this invention uses the following specific constituents, and] a header and this invention, as a result of inquiring wholeheartedly with careful attention to many above-mentioned properties. That is, this invention is the following configuration.

[0011] (1) The following general formula (Ia) or (IIb) the compound expressed which generates an acid by the exposure of (A) activity beam of light or a radiation, the positive-resist constituent characterized by to contain the resin to which the solubility to an alkali developer increases according to the operation of an acid

which has at least one sort of repeat units chosen from the repeat unit expressed with – (VI), and a (B) following (general formula I) (C) solvent.

[0012]

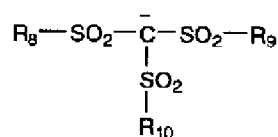
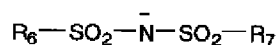
[Formula 6]



[0013] R1–R5 express respectively the aromatic hydrocarbon radical which may have the general formula (Ia) and (IIb) the aliphatic hydrocarbon radical which may have the substituent independently, or the substituent by setting. However, it may join together mutually and two of R1–R3 pieces may form a ring, and it may join together mutually and, as for R4 and R5, they may form a ring. X[−] expresses either of the following anions.

[0014]

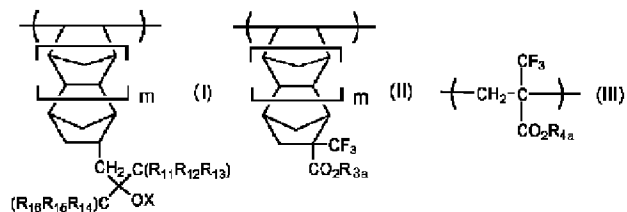
[Formula 7]

 $x^-;$ 

[0015] In above-mentioned X-, R6-R10 express respectively the aliphatic hydrocarbon radical which may have the substituent independently. However, it may join together mutually and a ring may be formed, and it may join together mutually and, as for R6 and R7, two of R8-R10 pieces may form a ring.

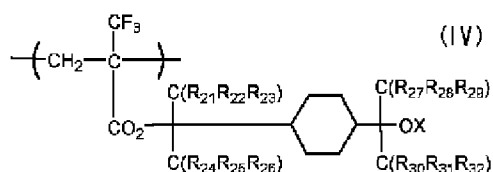
[0016]

[Formula 8]



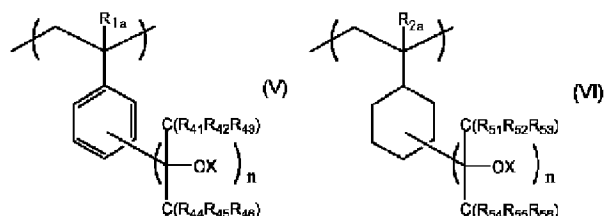
[0017]

[Formula 9]



[0018]

[Formula 10]



[0019] In a general formula (I) and (II), m expresses 0 or 1. In a general formula (I) and (IV)–(VI), X expresses the radical decomposed according to an operation of a hydrogen atom or an acid. In a general formula (I), although R11–R16 express a hydrogen atom, a fluorine atom, or a fluoro alkyl group independently respectively, at least one is not a hydrogen atom. In a general formula (II), R3a expresses the radical decomposed according to an operation of a hydrogen atom or an acid. In a general formula (III), R4a expresses the radical decomposed according to an operation of a hydrogen atom or an acid. In a general formula (IV), although R21–R32 express a hydrogen atom, a fluorine atom, or a fluoro alkyl group independently respectively, at least one is not a hydrogen atom. In a general formula (V) and (VI), R1a and R2a express a hydrogen atom, a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, a cyano group, or a trifluoromethyl radical. Although R41–R46, and R51–R56 express a hydrogen atom, a fluorine atom, or a fluoro alkyl group independently respectively, at least one and at least 1 of R51–R56 of R41–R46 are not hydrogen atoms. n expresses the integer of 1–5.

[0020] (2) A positive-resist constituent given in (1) furthermore characterized by containing the (D) fluorine and/or a silicon system surface active agent.

[0021] (3) (1) furthermore characterized by containing (E) organic base nature compound, or a positive-resist constituent given in (2).

[0022] (4) A positive-resist constituent given in either of (1) – (3) characterized by using vacuum-ultraviolet light 160nm or less as the exposure light source.

[0023]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the compound used for this invention is explained to a detail.

[1] The acid generator used by compound (acid generator) this invention which generates an acid by the exposure of (A) activity beam of light or a radiation is a compound expressed with said general formula (Ia) or general formula (IIb). R1–R5 express respectively the aromatic hydrocarbon radical which may have the general formula (Ia) and (IIb) the aliphatic hydrocarbon radical which may have the substituent independently, or the substituent by setting. However, it may join together mutually and two of R1–R3 pieces may form a ring, and it may join together mutually and, as for R4 and R5, they may form a ring. X[–] expresses either of said anions. In said anion, R6–R10 express an aliphatic hydrocarbon radical independently respectively.

However, it may join together mutually and a ring may be formed, and it may join together mutually and, as for R6 and R7, two of R8–R10 pieces may form a ring.

[0024] As an aliphatic hydrocarbon radical of R1–R5, the saturated–aliphatic–hydrocarbon radical of carbon numbers 1–15 which may have the substituent, a partial saturation aliphatic hydrocarbon radical, and an alicyclic aliphatic hydrocarbon radical can be mentioned, for example. As a saturated–aliphatic–hydrocarbon radical, for example A methyl group, an ethyl group, a propyl group, An isopropyl group, butyl, an isobutyl radical, sec–butyl, tert–butyl, A pentyl radical, an isopentyl radical, a neopentyl radical, a hexyl group, a heptyl radical, An octyl radical, a nonyl radical, a decyl group, an undecyl radical, the dodecyl, etc. can be mentioned. As a partial saturation aliphatic hydrocarbon radical For example, a vinyl group, a propenyl radical, an allyl group, an isopropenyl radical, a butenyl group, etc. can be mentioned, and a cyclo propyl group, cyclo butyl, a cyclopentyl group, a cyclohexyl radical, and a cyclo octyl radical can be mentioned as an alicyclic aliphatic hydrocarbon radical, for example.

[0025] The above–mentioned saturated–aliphatic–hydrocarbon radical, a partial saturation aliphatic hydrocarbon radical, and an alicyclic aliphatic hydrocarbon radical You may have the substituent. For example, a carboxyl group, a cyano group, an alkyl group (preferably carbon numbers 1–12), A permutation alkyl group (preferably carbon numbers 1–12), a halogen atom, a hydroxyl group, An alkoxy group (preferably carbon numbers 1–12), an acetyl amide group, an alkoxy carbonyl group (preferably carbon numbers 1–12), An acyl group (preferably carbon numbers 1–12), a phenylthio radical, a nitro group, an acyloxy radical (preferably carbon numbers 1–12), etc. can be mentioned. As an alkyl group, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, butyl, a cyclo propyl group, cyclo butyl, a cyclopentyl group, etc. can be mentioned here, for example. As a substituent of a permutation alkyl group, a hydroxyl group, a halogen atom, an alkoxy group, etc. can be mentioned. As an alkoxy group, a methoxy group, an ethoxy radical, a propoxy group, a butoxy radical, etc. can be mentioned, for example. As an acyloxy radical, an acetoxyl radical etc. can be mentioned, for example. As a halogen atom, a chlorine atom, a bromine atom, a fluorine atom, iodine atom, etc. can be mentioned, for example.

[0026] As an aromatic hydrocarbon radical of R1–R5, a phenyl group, a naphthyl group, an anthryl radical, a phenan tolyl group, 9–fluorenyl group, etc. can be mentioned, for example. Especially as R1–R5, a phenyl group is desirable.

[0027] The above–mentioned aromatic hydrocarbon radical may have the substituent. For example, a carboxyl group, A cyano group, an alkyl group (preferably carbon numbers 1–12), a permutation alkyl group (preferably carbon numbers 1–12), A halogen atom, a hydroxyl group, an alkoxy group (preferably carbon numbers 1–12), An acetyl amide group, an alkoxy carbonyl group (preferably carbon numbers 1–12), an acyl group (preferably carbon numbers 1–12), a phenylthio radical, a nitro group, an acyloxy radical (preferably carbon numbers 1–12), etc. can be mentioned. As an alkyl group, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, butyl, a cyclo propyl group, cyclo butyl, a cyclopentyl group, etc. can be mentioned here, for example. As a substituent of a permutation alkyl group, a hydroxyl group, a halogen atom, an alkoxy group, etc. can be mentioned, for example. As an alkoxy group, a methoxy group, an ethoxy radical, a propoxy group, a butoxy radical, etc. can be mentioned, for example. As an acyloxy radical, an acetoxyl radical etc. can be mentioned, for example. As a halogen atom, a chlorine atom, a bromine atom, a fluorine atom, iodine atom, etc. can be mentioned, for example.

[0028] As an aliphatic hydrocarbon radical of R6–R10, the saturated–aliphatic–hydrocarbon radical of carbon numbers 1–15 which may have the substituent, a partial saturation aliphatic hydrocarbon radical, and an alicyclic aliphatic hydrocarbon radical can be mentioned, for example. As a saturated–aliphatic–hydrocarbon radical, for example A methyl group, an ethyl group, a propyl group, An isopropyl group, butyl, an isobutyl radical, sec–butyl, tert–butyl, A pentyl radical, an isopentyl radical, a neopentyl radical, a hexyl group, a heptyl radical, An octyl radical, a nonyl radical, a decyl group, an undecyl radical, the dodecyl, etc. can be mentioned. As a partial saturation aliphatic hydrocarbon radical For example, a vinyl group, a propenyl radical, an allyl group, an isopropenyl radical, a butenyl group, etc. can be mentioned, and a cyclo propyl group, cyclo butyl, and a cyclopentyl group can be mentioned as an alicyclic aliphatic hydrocarbon radical, for example. Especially as R6–R10, the saturated–aliphatic–hydrocarbon radical of carbon numbers 1–5 is desirable.

[0029] The above–mentioned saturated–aliphatic–hydrocarbon radical, a partial saturation aliphatic hydrocarbon radical, and an alicyclic aliphatic hydrocarbon radical You may have the further substituent. For example, a carboxyl group, a cyano group, An alkyl group (preferably carbon numbers 1–5), a permutation alkyl group (preferably carbon numbers 1–5), A halogen atom, a hydroxyl group, an alkoxy group (preferably carbon numbers 1–5), an acetyl amide group, an alkoxy carbonyl group (preferably carbon numbers 1–5), an acyl group (preferably carbon numbers 1–5), a nitro group, an acyloxy radical (preferably carbon numbers 1–5), etc. can be mentioned. As an alkyl group, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, butyl, a cyclo propyl group, cyclo butyl, a cyclopentyl group, etc. can be mentioned here, for example. As a substituent of a permutation alkyl group, a hydroxyl group, a halogen atom, an alkoxy group, etc. can be mentioned. As an alkoxy group, a methoxy group, an ethoxy radical, a propoxy group, a butoxy radical, etc. can be mentioned, for example. As an acyloxy radical, an acetoxyl radical etc. can be mentioned, for example. As a halogen atom, a chlorine atom, a bromine atom, a fluorine atom, iodine atom, etc. can be mentioned, for example. As a substituent which the saturated–aliphatic–hydrocarbon radical, partial saturation aliphatic hydrocarbon radical, and alicyclic aliphatic hydrocarbon radical as R6–R10 may have, electronic suction nature machines, such as a fluorine atom, a chlorine atom, a nitro group, a cyano group, an alkoxy carbonyl group, an acyloxy radical, and an acyl group, are more desirable, and especially a fluorine atom is desirable.

[0030] As a ring which two of R1–R3 pieces combine and form, the ring of the carbon numbers 3–6 containing one sulfur atom can be mentioned, for example. As a ring which R5 combines with R4 </SUB>, and is formed, the ring of the carbon atomic numbers 3–6 containing one iodine atom can be mentioned, for example. As a ring which R6 and R7 combine and form, the ring of the carbon atomic numbers 3–6 containing one nitrogen atom and two sulfur atoms can be mentioned, for example. As a ring which two of R8–R10 pieces combine and form, the ring of the carbon numbers 3–6 containing two sulfur atoms can be mentioned, for example.

[0031] The compound expressed with a general formula (Ia) may be made into the structure which two cations combined through the sulfur atom.

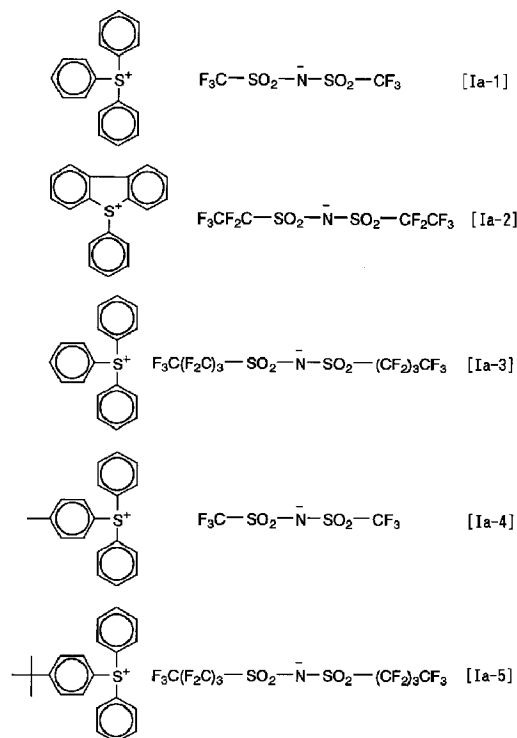
[0032] The addition of the compound expressed with a general formula (Ia) or a general formula (IIb) is usually used in 0.001 – 30% of the weight of the range on the basis of the solid content in a constituent, and is preferably used in 0.5 – 10% of the weight of the range still more preferably 0.3 to 20% of the weight. An addition is in the inclination for a profile to deteriorate and for definition ability to fall, when [than 30 % of the weight] more [the effectiveness of this invention may not be more enough than 0.001 % of the weight in it

being **** and]. The compound expressed with a general formula (Ia) or a general formula (IIb) is compoundable with the salt exchange with the salt which has the anion which corresponds, for example, and the salt (for example, bromination sulfonium salt) which has a corresponding cation.

[0033] Although the example of a compound expressed with a general formula (Ia) and a general formula (IIb) below is given, this invention is not limited to these.

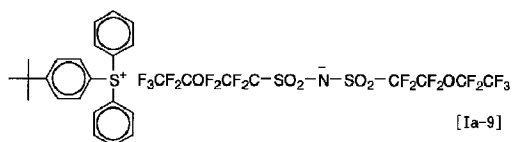
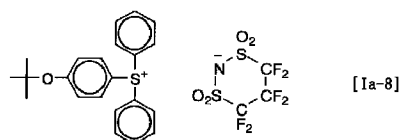
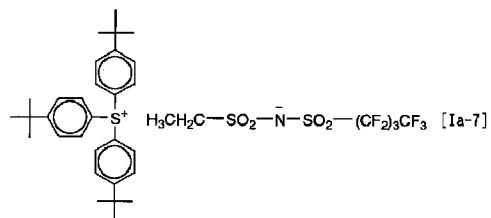
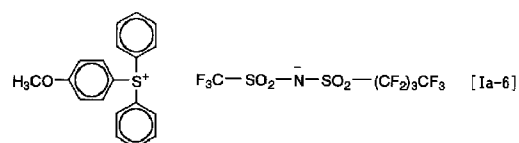
[0034]

[Formula 11]



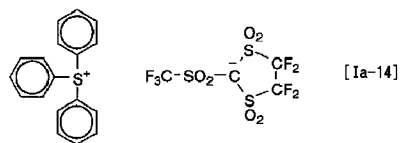
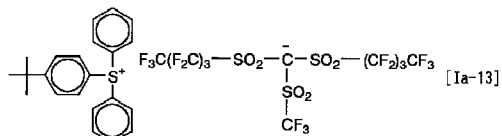
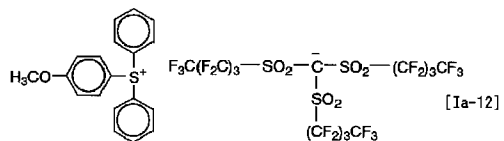
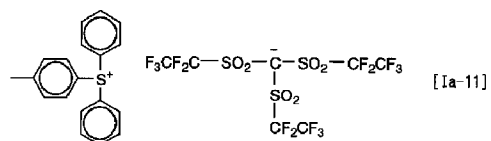
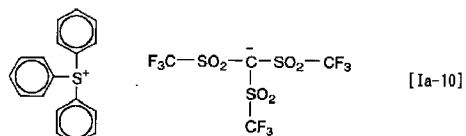
[0035]

[Formula 12]



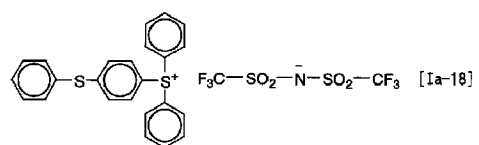
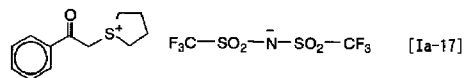
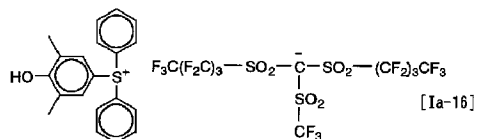
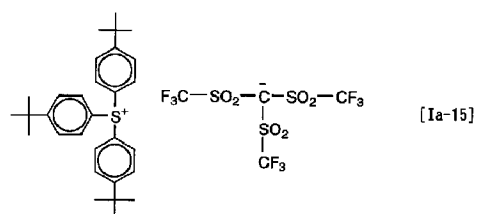
[0036]

[Formula 13]



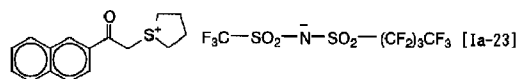
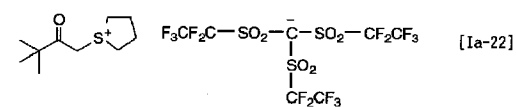
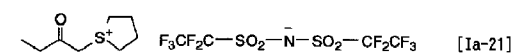
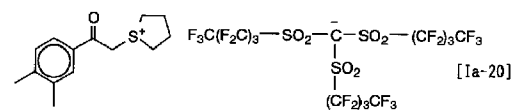
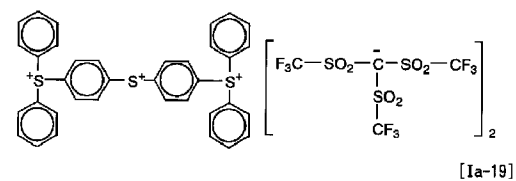
[0037]

[Formula 14]



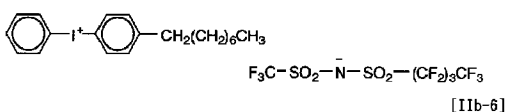
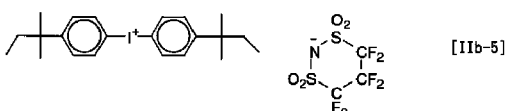
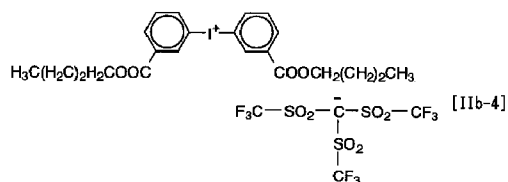
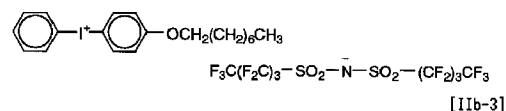
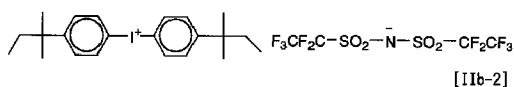
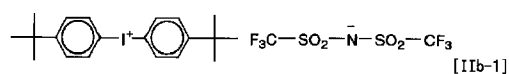
[0038]

[Formula 15]



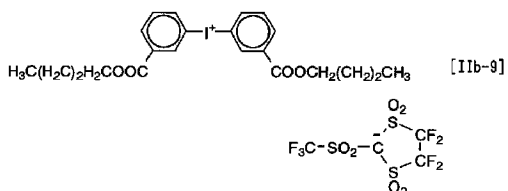
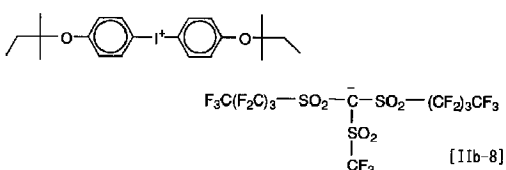
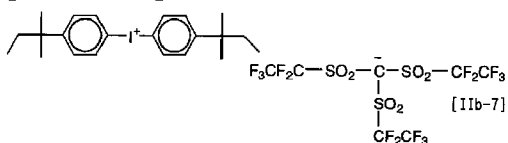
[0039]

[Formula 16]



[0040]

[Formula 17]



[0041] In this invention, other photo-oxide generating agents may be used together with the compound expressed with a general formula (Ia) or a general formula (Iib). the total amount of the compound by which the addition of the photo-oxide generating agent which may be used together is expressed with a general formula (Ia) or a general formula (Iib) -- receiving -- usually -- it is 1000 or less % of the weight especially preferably 1500 or less % of the weight preferably 2000 or less % of the weight. As a photo-oxide generating agent which may be used together by this invention The photoinitiator of optical cationic polymerization, the photoinitiator of an optical radical polymerization, the optical decolorizing agent of coloring matter, a

well-known light (400–200nm ultraviolet rays and far ultraviolet rays -- preferably especially) currently used for optical alterant or a micro resist The compounds which generate an acid by g line, h line, i line, KrF excimer laser light, ArF excimer laser light, the electron ray, the X-ray, the molecular beam, or the ion beam, and those mixture can be used choosing them suitably.

[0042] Moreover, the compound which is represented by onium salt, such as diazonium salt, ammonium salt, phosphonium salt, iodonium salt, sulfonium salt, a seleno NIUMU salt, and arsonium salt, an organic halogenated compound, an organic metal / organic halogenide, the photo-oxide generating agent that has o-nitrobenzyl mold protective group, imino sulfonate, etc., for example as a photo-oxide generating agent which may be used together by other this inventions and which photodissociates and generates a sulfonic acid, a disulfon compound, a diazo keto sulfone, a diazo disulfon compound, etc. can be mentioned. Moreover, the radical which generates an acid by such light, or the compound which introduced the compound into the principal chain or side chain of a polymer can be used.

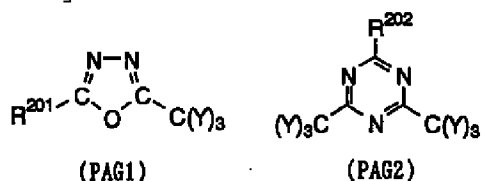
[0043] Furthermore, the compound which generates an acid by the light of a publication can also be used for V.N.R.Pillai, Synthesis, (1), 1 (1980), A.Abad etal, Tetrahedron Lett., (47) 4555 (1971), D.H.R.Barton etal, J.Chem.Soc., (C), 329 (1970), U.S. Pat. No. 3,779,778, the Europe patent No. 126,712, etc.

[0044] In the compound which decomposes by the exposure of the above-mentioned activity beam of light or a radiation, and generates an acid, especially the thing effectively used together is explained below.

(1) S-triazine derivative expressed with the oxazole derivative or general formula (PAG2) expressed with the following general formula (PAG1) which the trihalomethyl group permuted.

[0045]

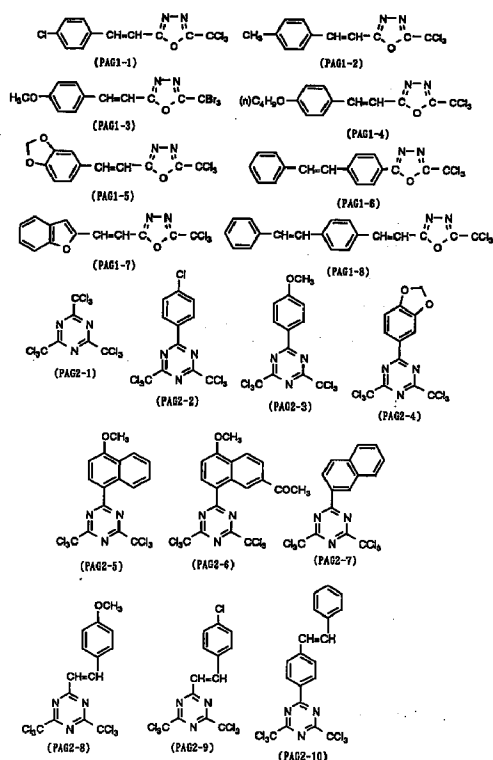
[Formula 18]



[0046] R201 shows among a formula the aryl group which is not permuted [a permutation or] and an alkenyl radical, and R202 shows the aryl group which is not permuted [a permutation or], an alkenyl radical, an alkyl group, and -C (Y)3. Y shows a chlorine atom or a bromine atom. Although the following compounds can specifically be mentioned, it is not limited to these.

[0047]

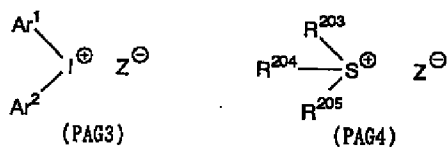
[Formula 19]



[0048] (2) Iodonium salt expressed with the following general formula (PAG3), or sulfonium salt expressed with a general formula (PAG4).

[0049]

[Formula 20]



[0050] Formulas Ar1 and Ar2 show respectively the aryl group which is not permuted [a permutation or] independently here. R203, R204, and R205 show respectively the alkyl group which is not permuted [a permutation or] and an aryl group independently.

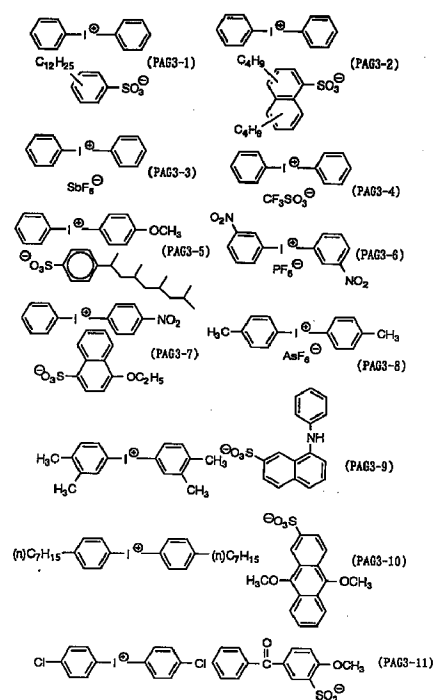
[0051] Z⁻ shows an opposite anion, for example, is condensation polykaryotic aromatic series sulfonic-acid anions, such as perfluoro alkane sulfonic-acid anions, such as BF₄⁻, AsF₆⁻, PF₆⁻, SbF₆⁻, SiF₆²⁻, ClO₄⁻, and CF₃SO₃⁻, a pentafluoro benzenesulfonic acid anion, and a naphthalene-1-sulfonic-acid anion, and an anthraquinone sulfonic acid. Although an anion, a sulfonic group content color, etc. can be mentioned, it is not limited to these.

[0052] Moreover, two, and Ar1 and Ar2 of R203, R204, and R205 may be combined through each single bond or substituent.

[0053] Although the compound shown below as an example is mentioned, it is not limited to these.

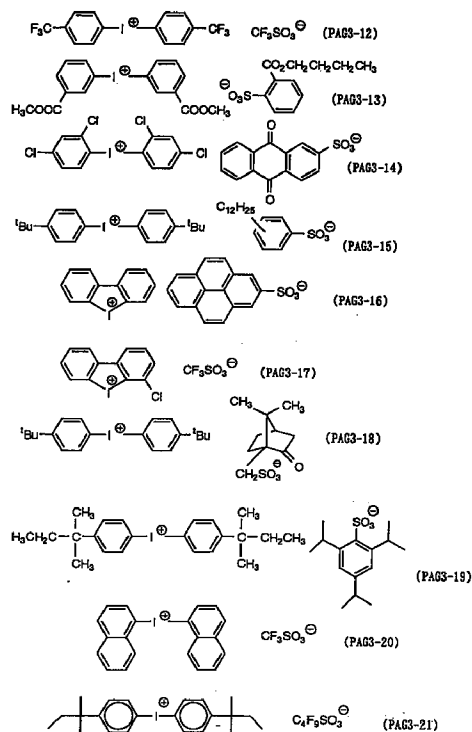
[0054]

[Formula 21]



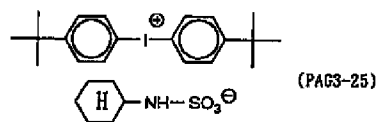
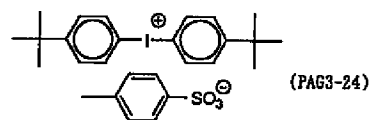
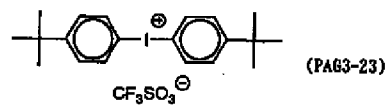
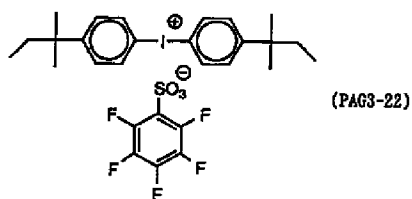
[0055]

[Formula 22]



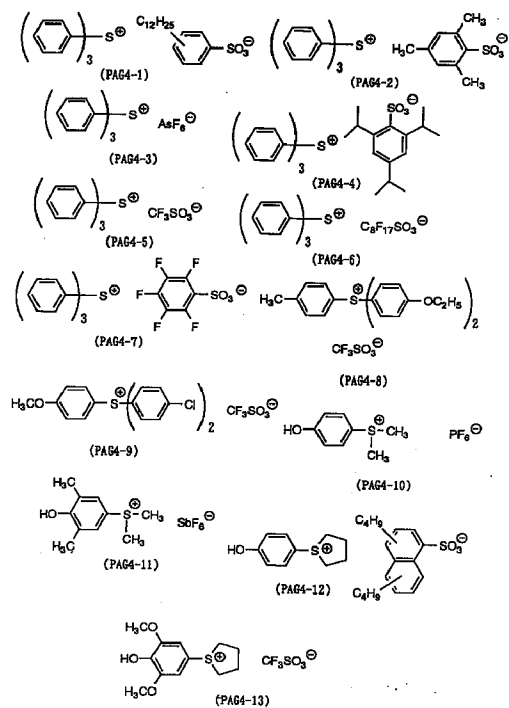
[0056]

[Formula 23]



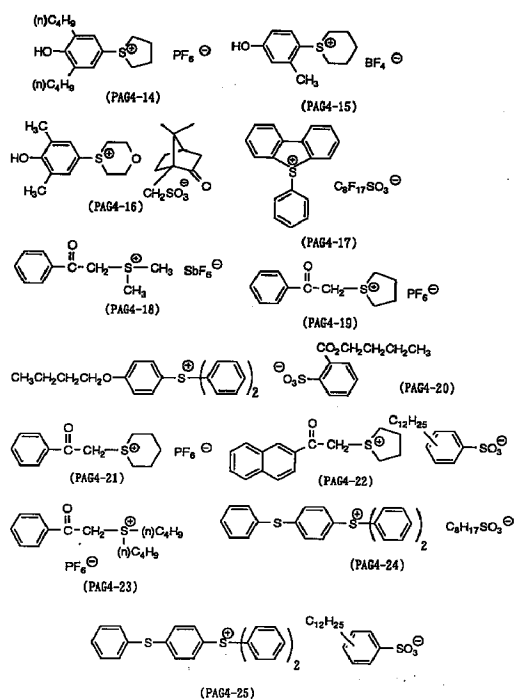
[0057]

[Formula 24]



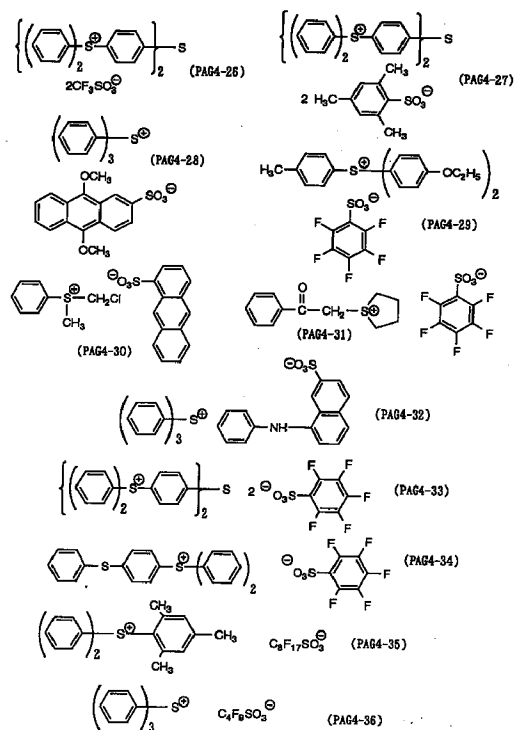
[0058]

[Formula 25]



[0059]

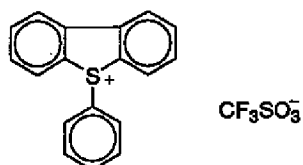
[Formula 26]



[0060]

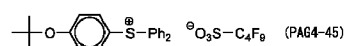
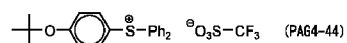
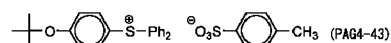
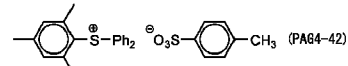
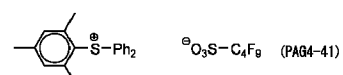
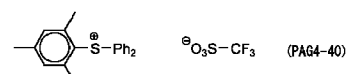
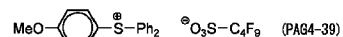
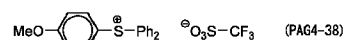
[Formula 27]

PAG4-37



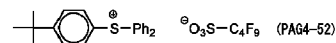
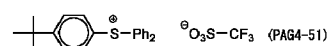
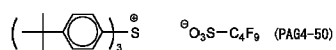
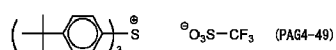
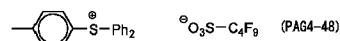
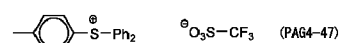
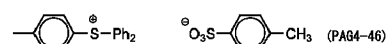
[0061]

[Formula 28]



[0062]

[Formula 29]

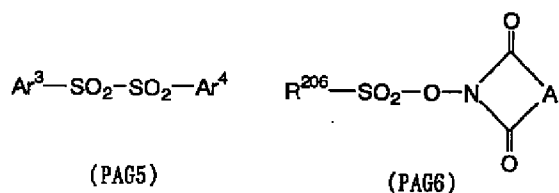


[0063] In the above, Ph expresses a phenyl group. The above-mentioned onium salt shown by the general formula (PAG3) and (PAG4) is well-known, for example, can be compounded by the approach of a publication to U.S. Pat. No. 2,807,648 and said 4,247,473 numbers, JP,53-101,331,A, etc.

[0064] (3) The imino sulfonate derivative expressed with the disulfon derivative or general formula (PAG6) expressed with the following general formula (PAG5).

[0065]

[Formula 30]

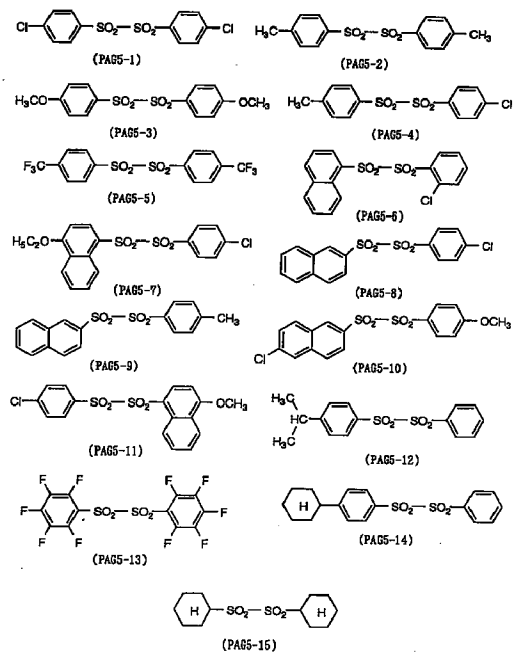


[0066] Ar3 and Ar4 show respectively the aryl group which is not permuted [a permutation or] independently among a formula. R206 shows the alkyl group which is not permuted [a permutation or] and an aryl group. A shows the alkylene group which is not permuted [a permutation or], an alkenylene group, and an arylene radical.

[0067] Although the compound shown below as an example is mentioned, it is not limited to these.

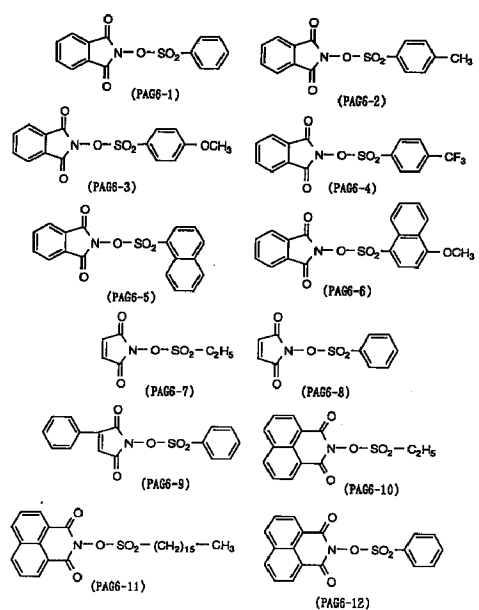
[0068]

[Formula 31]



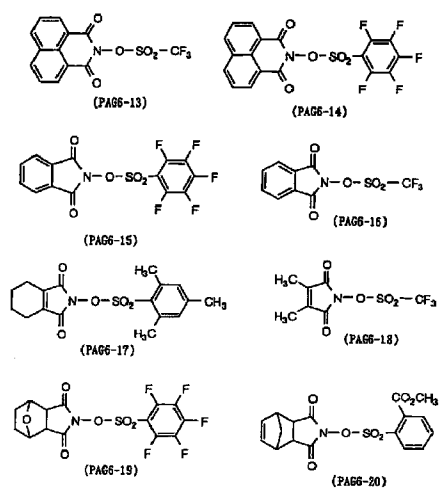
[0069]

[Formula 32]



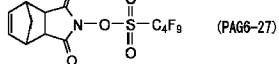
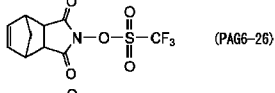
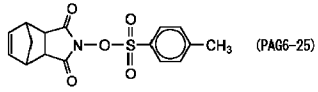
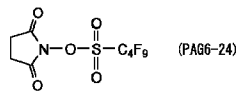
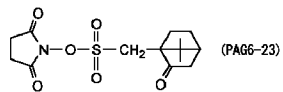
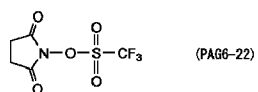
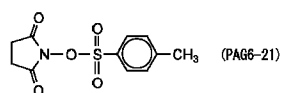
[0070]

[Formula 33]



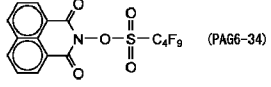
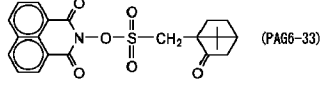
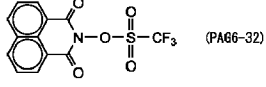
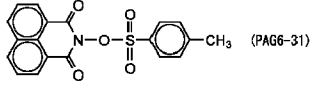
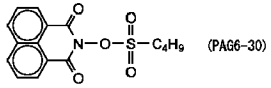
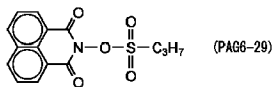
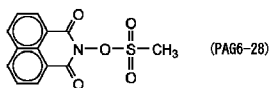
[0071]

[Formula 34]



[0072]

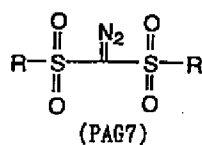
[Formula 35]



[0073] (4) The diazo disulfon derivative expressed with the following general formula (PAG7).

[0074]

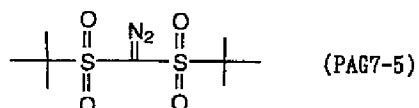
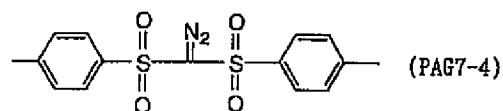
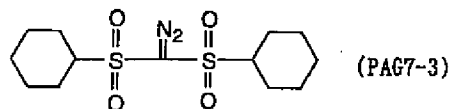
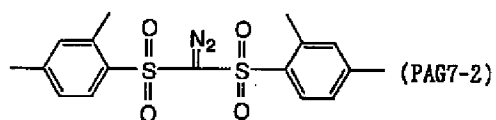
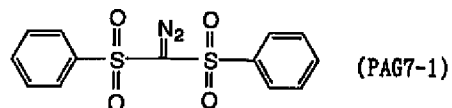
[Formula 36]



[0075] R expresses a straight chain, branching, an annular alkyl group, or the aryl group that may be permuted here. Although the compound shown below as an example is mentioned, it is not limited to these.

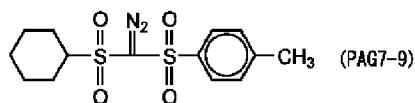
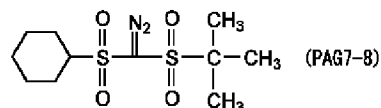
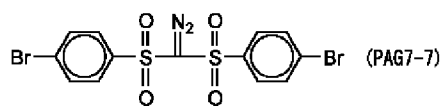
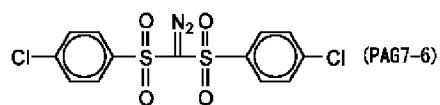
[0076]

[Formula 37]



[0077]

[Formula 38]



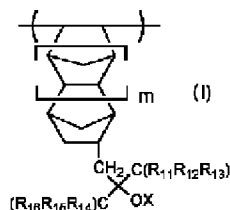
[0078] [2] Resin (B)

The resin used by this invention is resin which has at least one sort of repeat units chosen from the repeat unit expressed with general formula (I) – (VI).

[0079] First, the repeat unit of a general formula (I) is explained.

[0080]

[Formula 39]



[0081] In a general formula (I), R11–R16 express a hydrogen atom, a fluorine atom, or a fluoro alkyl group independently respectively. However, at least one is not a hydrogen atom. The fluoro alkyl group (alkyl group permuted by at least one fluorine atom) as R11–R16 has the desirable thing of carbon numbers 1–6, and especially its thing of carbon numbers 1–3 is desirable. For example, a trifluoromethyl radical, difluoromethyl group, a fluoro methyl group, a pentafluoro ethyl group, 2 and 2, 2-trifluoroethyl radical, 2-fluoro ethyl group, 3 and 3, 3-trifluoro propyl group, 3-fluoropropyl radical, etc. are mentioned, and especially a trifluoromethyl radical is desirable. m is 0 or 1. X expresses the radical decomposed according to an operation of a hydrogen atom or an acid.

[0082] As a radical (henceforth an acidolysis nature machine) decomposed according to an operation of the acid of X For example, –C (R36) (R37) (R38), –C (R36) (R37) (OR39), –COO–C (R36) (R37) (R38), –C (R01) (R02) (OR39), –C(R01) (R02) COO–C (R36) (R37) (R38), etc. are mentioned. R36–R39 express respectively the aryl group which may have the aralkyl radical or substituent which may have the alkyl group which may have the substituent, the cycloalkyl radical which may have the substituent, the alkenyl radical which may have the substituent, and the substituent independently. It may join together mutually and R36 and R39 may form a ring. R01 and R02 express respectively the aryl group which may have the aralkyl radical or substituent which may have a hydrogen atom, the alkyl group which may have the substituent, the cycloalkyl radical which may have the substituent, the alkenyl radical which may have the substituent, and the substituent independently.

[0083] As an alkyl group of R36–R39, and R01 and R02, the alkyl group of 1–8 carbon numbers is desirable, for example, can mention a methyl group, an ethyl group, a propyl group, n-butyl, sec-butyl, a hexyl group, a 2-ethylhexyl radical, an octyl radical, etc. A monocycle mold may be used and it is easy to be in a polycyclic mold as R36–R39, and a cycloalkyl radical of R01 and R02. As a monocycle mold, the cycloalkyl radical of 3–8 carbon numbers is desirable, for example, can mention a cyclo propyl group, a cyclopentyl group, a cyclohexyl radical, cyclo butyl, a cyclo octyl radical, etc. As a polycyclic mold, the cycloalkyl radical of 6–20 carbon numbers is desirable, for example, can mention an adamantyl radical, a norbornyl radical, an isobornyl radical, a camphor nil radical, a JISHIKURO pentyl radical, alpha-PINERU radical, a tricyclo deca nil radical, the TETOSHI clo dodecyl, a loss TANIRU radical, etc. In addition, some carbon atoms in a cycloalkyl radical may be permuted by hetero atoms, such as an oxygen atom.

[0084] As an aryl group of R36–R39, and R01 and R02, the aryl group of 6–10 carbon numbers is desirable,

for example, can mention a phenyl group, a tolyl group, a dimethylphenyl radical, 2 and 4, 6-trimethyl phenyl radical, a naphthyl group, an anthryl radical, 9, 10-dimethoxy anthryl radical, etc. As R36-R39, and an aralkyl radical of R01 and R02, the aralkyl radical of carbon numbers 7-12 is desirable, for example, can mention benzyl, a phenethyl radical, a naphthyl methyl group, etc. As R36-R39, and an alkenyl radical of R01 and R02, the alkenyl radical of 2-8 carbon numbers is desirable, for example, can mention a vinyl group, an allyl group, a butenyl group, a cyclohexenyl group, etc. As a substituent which R36-R39, and R01 and R02 may have, an alkyl group, a cycloalkyl radical, an aryl group, the amino group, an amide group, an ureido radical, a urethane group, a hydroxy group, a carboxy group, a halogen atom, an alkoxy group, a thioether radical, an acyl group, an acyloxy radical, an alkoxy carbonyl group, a cyano group, a nitro group, etc. can be mentioned.

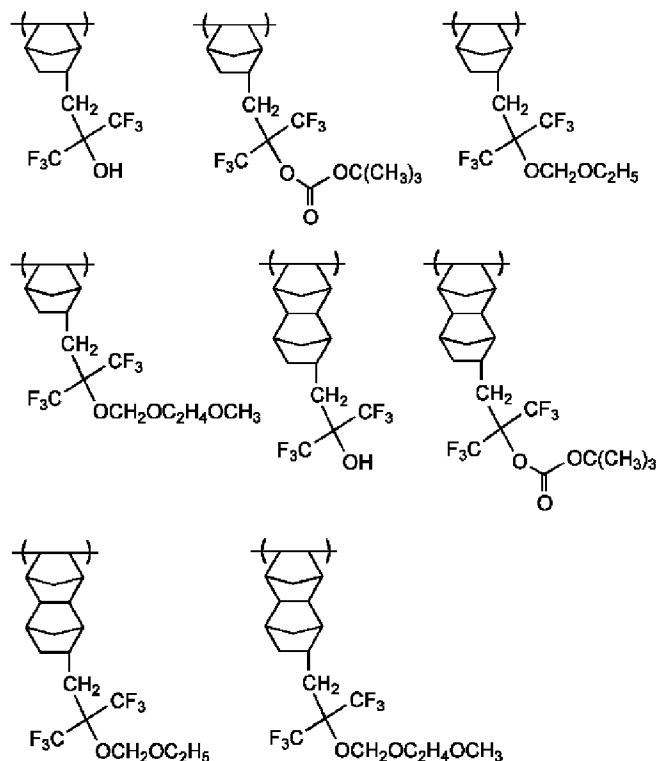
[0085] As a desirable example of an acidolysis nature machine, t-butyl, t-amyl group, A 1-alkyl-1-cyclohexyl radical, a 2-alkyl-2-adamantyl radical, The 3rd class alkyl groups, such as a 2-adamantyl-2-propyl group and a 2-(4-methylcyclohexyl)-2-propyl group, Acetal radicals, such as a 1-alkoxy-1-ethoxy radical, a 1-alkoxy-1-methoxy group, and a tetrahydropyranyl group, t-alkyl carbonyl group, t-alkyl carbonylmethyl radical, etc. are mentioned preferably.

[0086] Although the example of the repeat unit expressed with a general formula (I) below is given, it does not limit to these.

[0087]

[Formula 40]

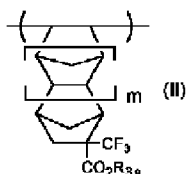
(I) の具体例



[0088] Next, the repeat unit of a general formula (II) is explained.

[0089]

[Formula 41]



[0090] In a general formula (II), R_{3a} expresses a hydrogen atom or an acidolysis nature machine. m expresses 0 or 1.

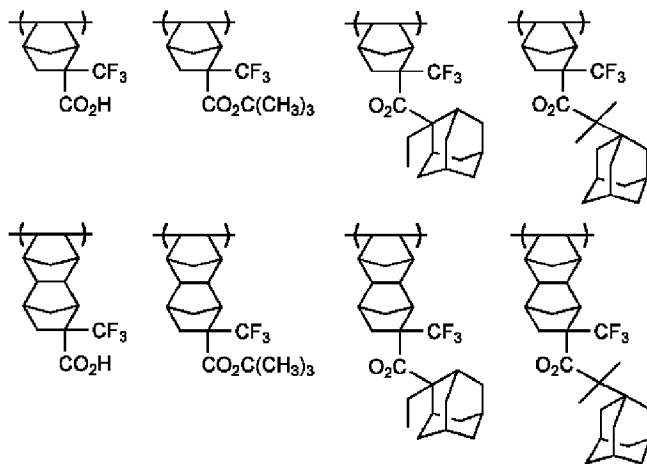
[0091] As an acidolysis nature machine of R_{3a}, -C (R₃₆) (R₃₇) (R₃₈), -C (R₃₆), etc. (R₃₇) (OR₃₉) which were mentioned as an acidolysis nature machine as X of a formula (I) can be mentioned, for example. As a desirable example of the acidolysis nature machine of R_{3a} t-butyl, t-amyl group, a 1-alkyl-1-cyclohexyl radical, A 2-alkyl-2-adamantyl radical, a 2-adamantyl-2-propyl group, Acetal radicals, such as the 3rd class alkyl groups, such as a 2-(4-methylcyclohexyl)-2-propyl group, a 1-alkoxy-1-ethoxy radical, a 1-alkoxy-1-methoxy group, and a tetrahydropyranyl group, t-alkyl carbonylmethyl radical, etc. are mentioned.

[0092] Although the example of the repeat unit expressed with a general formula (II) below is given, it does not limit to these.

[0093]

[Formula 42]

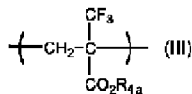
(II)の具体例



[0094] The repeat unit of a general formula (III) is explained.

[0095]

[Formula 43]



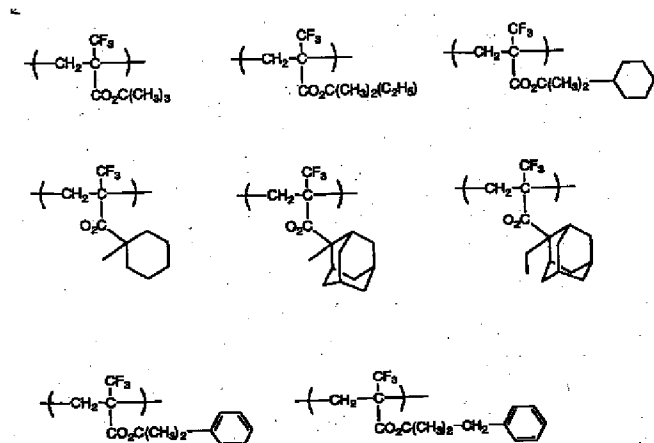
[0096] In a general formula (III), R_{4a} expresses a hydrogen atom or an acidolysis nature machine. The example of the acidolysis nature machine of R_{4a}, the desirable example, etc. are the same as that of R_{3a} of a formula (II).

[0097] Although the example of the repeat unit expressed with a general formula (III) below is given, it does

not limit to these.

[0098]

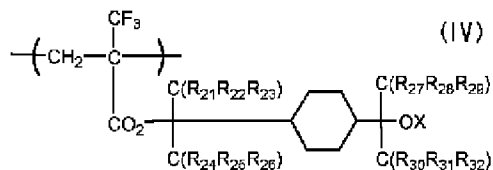
[Formula 44]



[0099] The repeat unit of a general formula (IV) is explained.

[0100]

[Formula 45]



[0101] In a general formula (IV), X expresses a hydrogen atom or an acidolysis nature machine. Although R21–R32 express a hydrogen atom, a fluorine atom, or a fluoro alkyl group independently respectively, at least one is not a hydrogen atom.

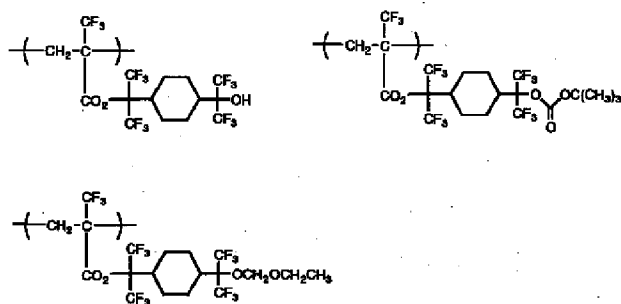
[0102] As an acidolysis nature machine of X, it is the same as that of the acidolysis nature machine as X of a general formula (I), for example.

[0103] The explanation about the fluoro alkyl group as R21–R32, a desirable example, etc. are the same as that of the fluoro alkyl group as R11–R16 in a general formula (I).

[0104] Although the example of the repeat unit expressed with a general formula (IV) below is given, it does not limit to these.

[0105]

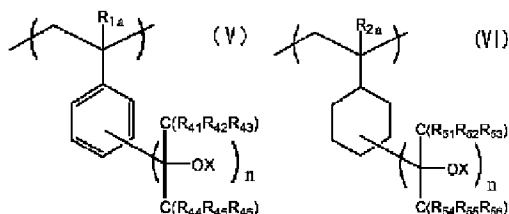
[Formula 46]



[0106] Next, the repeat unit expressed with a general formula (V) and (VI) is explained.

[0107]

[Formula 47]

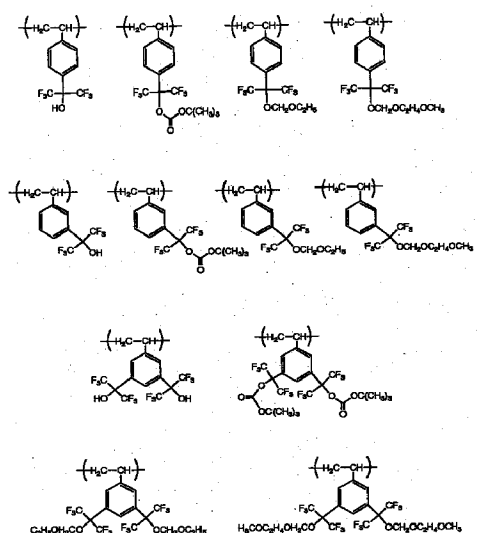


[0108] In a general formula (V) and (VI), R1a and R2a express a hydrogen atom, a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, a cyano group, or a trifluoromethyl radical. X expresses a hydrogen atom or an acidolysis nature machine. n expresses the integer of 1–5. When n is 2–5, even if n radicals are the same, they may differ. Although R41–R46, and R51–R56 express a hydrogen atom, a fluorine atom, or a fluoro alkyl group independently respectively, at least one of R41–the R46 and at least one of R51–the R56 are not hydrogen atoms. The acidolysis nature machine of X is the same as the acidolysis nature machine as X of a general formula (I). The explanation about R41–R46, and the fluoro alkyl group of R51–R56, a desirable example, etc. are the same as that of the fluoro alkyl group as R11–R16 in a general formula (I).

[0109] Although the example of the repeat unit expressed with a general formula (V) below is given, it does not limit to these.

[0110]

[Formula 48]

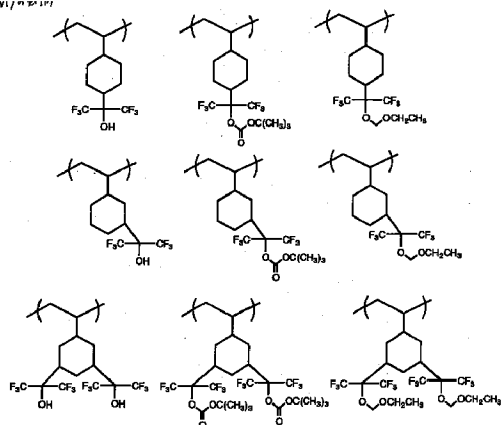


[0111] Although the example of the repeat unit expressed with a general formula (VI) below is given, it does not limit to these.

[0112]

[Formula 49]

(VI) (n=1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100)



[0113] (B) The resin of a component may carry out the polymerization of other polymerization nature monomers in addition to the above-mentioned repeat unit. (B) Although the resin of a component is resin (acidolysis nature resin) with which it decomposes according to an operation of an acid, and the solubility to an alkali developer increases and has an acidolysis nature machine, it may have the acidolysis nature machine in the repeat unit expressed with general formula (I) – (VI), and may have it in other repeat units.

[0114] What is shown below is contained as a copolymerization monomer which can be used together. For example, it is the compound which has one addition polymerization nature unsaturated bond chosen from acrylic ester other than the above, acrylamides, methacrylic ester, methacrylamide, an allyl compound, vinyl ether, vinyl ester, styrene, and crotonic-acid ester.

[0115] Specifically For example, acrylic ester, for example, alkyl (carbon atomic number of alkyl group has desirable thing of 1–10) acrylate for example, a methyl acrylate, an ethyl acrylate, and acrylic-acid propyl — Acrylic-acid t-butyl, acrylic-acid amyl, acrylic-acid cyclohexyl, Acrylic-acid ethylhexyl, acrylic-acid octyl,

acrylic-acid-t-octyl, Chlorethyl acrylate, 2-hydroxyethyl acrylate 2, 2-dimethyl hydroxypropyl acrylate, 5-hydroxy pentyl acrylate, trimethylol propane monoacrylate, Aryl acrylate (for example, phenyl acrylate etc.), such as pentaerythritol monoacrylate, glycidyl acrylate, benzyl acrylate, furfuryl acrylate, and tetrahydrofurfuryl acrylate;

[0116] Methacrylic ester, for example, alkyl (carbon atomic number of alkyl group has desirable thing of 1-10) methacrylate for example, methyl methacrylate, ethyl methacrylate, and propyl methacrylate -- Isopropyl methacrylate, t-butyl methacrylate, amyl methacrylate, Hexyl methacrylate, cyclohexyl methacrylate, benzyl methacrylate, KURORU benzyl methacrylate, octyl methacrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate, 4-hydroxy butyl methacrylate, 5-hydroxy pentyl methacrylate, 2 and 2-dimethyl-3-hydroxypropyl methacrylate, trimethylol propane mono-methacrylate, Pentaerythritol mono-methacrylate, glycidyl methacrylate, Aryl methacrylate (for example, phenyl methacrylate, cresyl methacrylate, naphthyl methacrylate, etc.), such as furfuryl methacrylate and tetrahydrofurfuryl methacrylate;

[0117] Acrylamides, for example, acrylamide, N-alkyl acrylamide (as an alkyl group), there are the thing of the carbon atomic numbers 1-10, for example, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, butyl, t-butyl, a heptyl radical, an octyl radical, a cyclohexyl radical, benzyl, a hydroxyethyl radical, benzyl, etc. N-aryl acrylamide (as an aryl group, there are a phenyl group, a tolyl group, a nitrophenyl group, a naphthyl group, a cyanophenyl radical, a hydroxyphenyl radical, a carboxyphenyl radical, etc., for example.) N and N-dialkyl acrylamide (as an alkyl group) there are the thing of the carbon atomic numbers 1-10, for example, a methyl group, an ethyl group, butyl, an isobutyl radical, an ethylhexyl radical, a cyclohexyl radical, etc. N and N-diaryl acrylamide (as an aryl group, there is a phenyl group etc., for example.) N-methyl-N-phenyl acrylamide, N-hydroxyethyl-N-methylacrylamide, N-2-acetamidoethyl-N-acetyl acrylamide, etc.;

[0118] Methacrylamide, for example, methacrylamide, N-alkyl methacrylamide (as an alkyl group) there are the thing of the carbon atomic numbers 1-10, for example, a methyl group, an ethyl group, t-butyl, an ethylhexyl radical, a hydroxyethyl radical, a cyclohexyl radical, etc. N-aryl methacrylamide (there is a phenyl group etc. as an aryl group.) N and N-dialkyl methacrylamide (there are an ethyl group, a propyl group, butyl, etc. as an alkyl group.) N and N-diaryl methacrylamide (there is a phenyl group etc. as an aryl group.) N-hydroxyethyl-N-methyl methacrylamide, N-methyl-N-phenyl methacrylamide, N-ethyl-N-phenyl methacrylamide etc.; An allyl compound For example, allyl ester, allyloxy ethanol (for example, an acetic-acid allyl compound, allyl caproate, a caprylic-acid allyl compound, a lauric-acid allyl compound, a palmitic-acid allyl compound, a stearin acid allyl compound, allyl benzoate, an acetoacetic-acid allyl compound, a lactic-acid allyl compound, etc.), etc.;

[0119] vinyl ether (for example, hexyl vinyl ether --), for example, alkyl vinyl ether Octyl vinyl ether, DESHIRU vinyl ether, ethylhexyl vinyl ether, Methoxy ethyl vinyl ether, ethoxyethyl vinyl ether, KURORU ethyl vinyl ether, The 1-methyl -2, 2-dimethyl propyl vinyl ether, 2-ethyl butyl vinyl ether, Hydroxyethyl vinyl ether, diethylene-glycol vinyl ether, Dimethylaminoethyl vinyl ether, diethylamino ethyl vinyl ether, Butylamino ethyl vinyl ether, benzyl vinyl ether, tetrahydrofurfuryl vinyl ether, etc., Vinyl aryl ether (for example, vinyl phenyl ether, the vinyl tolyl ether, vinyl KURORU phenyl ether, vinyl -2, 4-dichloro phenyl ether, the vinyl naphthyl ether, the vinyl anthranil ether, etc.);

[0120] Vinyl ester, for example, vinyl butyrate, vinyl iso butyrate, Vinyl trimethyl acetate, vinyl diethyl

acetate, vinyl BARETO, Vinyl caproate, vinyl KURORU acetate, vinyl dichloro acetate, Vinyl methoxy acetate, vinyl butoxy acetate, vinyl phenyl acetate, Vinyl acetoacetate, vinyl lactate, vinyl- β -phenyl butyrate, vinyl cyclohexyl carboxylate, benzoic-acid vinyl, salicylic acid vinyl, Krol benzoic-acid vinyl, tetra-KURORU benzoic-acid vinyl, naphthoic-acid vinyl, etc.;

[0121] styrene, for example, styrene, and alkyl styrene (for example, methyl styrene --) Dimethyl styrene, trimethyl styrene, ethyl styrene, diethyl styrene, Isopropyl styrene, butyl styrene, hexyl styrene, cyclohexyl styrene, DESHIRU styrene, benzyl styrene, KURORU methyl styrene, trifluormethyl styrene, Alkoxy styrene, such as ethoxy methyl styrene and acetoxy methyl styrene for example, methoxy styrene and 4-methoxy-3-methyl styrene -- halogen styrene (for example, KURORU styrene --), such as dimethoxy styrene Dichloro styrene, TORIKURORU styrene, tetra-KURORU styrene, pen TAKURORU styrene, bromine styrene and a jib -- carboxy styrene, such as ROM styrene, iodine styrene, Fluor styrene, Tori Fluor styrene, 2-bromine-4-trifluormethyl styrene, and 4-Fluor-3-trifluormethyl styrene, and vinyl naphthalene;

[0122] Crotonic-acid ester (for example, dimethyl itaconate, itaconic-acid diethyl, dibutyl itaconate, etc.), for example, crotonic-acid alkyl (for example, crotonic-acid butyl, crotonic-acid hexyl, glycerol mono-crotonate, etc.); itaconic-acid dialkyls,; there are the dialkyl ester of a maleic acid or boletic acid, maleic anhydrides (for example, dimethyl MARETERO, dibutylfumarate, etc.), maleimide, acrylonitrile, a methacrylonitrile, MAREIRO nitril, etc. In addition, generally what is necessary is just a copolymerizable addition polymerization nature unsaturated compound.

[0123] The repeat structural unit expressed with the above-mentioned example may be respectively used by one sort, and plurality may be mixed and used for it.

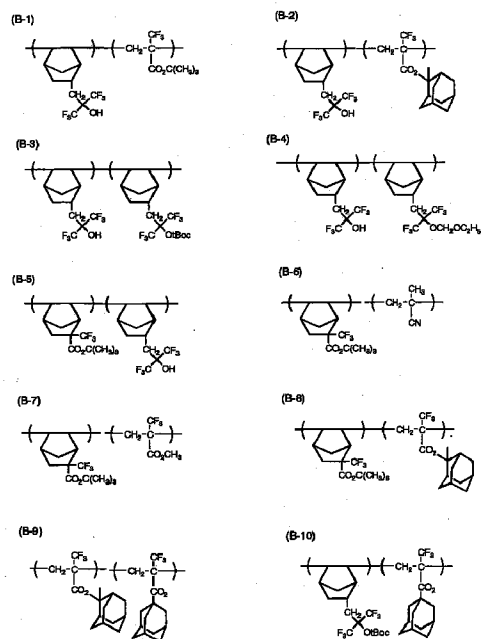
[0124] (B) the content of the repeat unit expressed with general formula (I) - (VI) in the resin of a component -- as a total amount -- general -- 30 - 100-mol % -- desirable -- 50 - 100-mol % -- it is 70 - 100-mol % still more preferably. the content of the repeat unit which has an acidolysis nature machine -- general -- 5-60-mol % -- desirable -- 10-50-mol % -- it is 15-35-mol % still more preferably.

[0125] The above-mentioned resin is compoundable by the usual radical polymerization method. The desirable molecular weight of the resin (B) of this invention which has the above-mentioned repeat structural unit is 1,000-200,000 in a weighted mean, and is used in 3,000-20,000 still more preferably. molecular weight distribution -- 1-10 -- it is -- desirable -- 1-3 -- the thing of the range of 1-2 is used still more preferably. The smaller thing of a molecular weight distribution has resolution, a resist configuration, and the more smooth side attachment wall of a resist pattern, and is excellent in roughness nature.

[0126] Hereafter, although the example of the resin of the (B) component is shown, this invention is not limited to this.

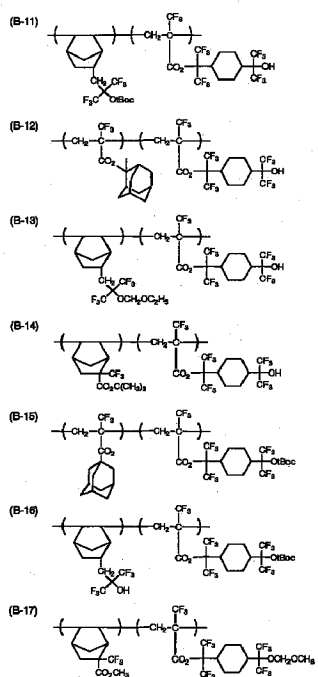
[0127]

[Formula 50]



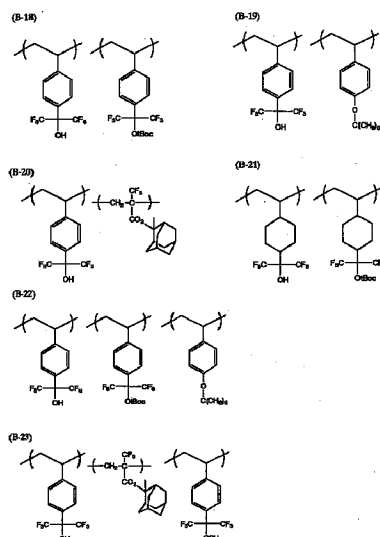
[0128]

[Formula 51]



[0129]

[Formula 52]



[0130] Generally the addition of the resin (B) of this invention is preferably used in 90 – 98% of the weight of the range still more preferably 80 to 99% of the weight 50 to 99.5% of the weight on the basis of the total solids of a constituent.

[0131] To [3 (D)] fluorines and/or the positive-resist constituent of silicon system surface-active-agent this invention, it is desirable to contain the (D) fluorine and/or a silicon system surface active agent. That is, in the positive-resist constituent of this invention, either of the surfactants containing both a fluorochemical surfactant, a silicon system surfactant and a fluorine atom, and a silicon atom or two sorts or more are contained. Addition of these fluorines and/or a silicon system surfactant has effectiveness in control of a development defect, and improvement in spreading nature.

[0132] As these surfactants, for example, JP,62-36663,A, JP,61-226746,A, JP,61-226745,A, JP,62-170950,A, JP,63-34540,A, JP,7-230165,A, JP,8-62834,A, JP,9-54432,A, JP,9-5988,A, a U.S. Pat. No. 5405720 number, a U.S. Pat. No. 5360692 number, A U.S. Pat. No. 5529881 number, a U.S. Pat. No. 5296330 number, a U.S. Pat. No. 5436098 number, A U.S. Pat. No. 5576143 number, a U.S. Pat. No. 5296143 number, a U.S. Pat. No. 5294511 number, and a surfactant given in a U.S. Pat. No. 5824451 number can be mentioned, and the surfactant of the following marketing can also be used as it is. As a surfactant of such marketing, for example, EFUTOPPU EF301, EF303, and EF352 (new Akita formation Make), Fluorad 430 and FC 431 (Sumitomo 3M make), the megger fucks F171, F173, F176, F189, and R08 (Dainippon Ink make), A fluorochemical surfactant or silicon system surfactants, such as the Asahi guard AG710, Sir chlorofluorocarbon S-382, SCs 101, 102, 103, 104, 105, and 106 (Asahi Glass Co., Ltd. make), and Troysol S-366 (made in Troy Chemical), can be mentioned. Moreover, polysiloxane polymer KP-341 (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make) can be used as a silicon system surfactant.

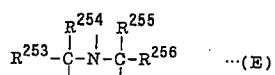
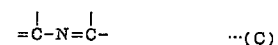
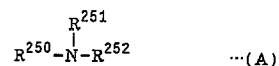
[0133] 0.1–10000 ppm of loadings of a surface active agent are usually 1–1000 ppm preferably on the basis of the resist constituent solution of this invention. You may add independently and these surfactants can also be added in some combination.

[0134] The positive-resist constituent of [4] (E) organic base nature compound this invention Engine-performance fluctuation by the passage of time to heat-treatment after the exposure of an activity

beam of light or a radiation (T-top configuration formation of a pattern) It is desirable to contain an organic base nature compound as an acid diffusion inhibitor in order to prevent sensibility fluctuation, pattern line breadth fluctuation, etc. the engine-performance fluctuation by the passage of time after spreading, and superfluous diffusion (degradation of resolution) of the acid at the time of heat-treatment after the exposure of an activity beam of light or a radiation further. As an organic base nature compound, four or more compounds are preferably used with the electric dissociation exponent value of a conjugate acid which contains basic nitrogen, for example. Specifically, the structure of following type (A) – (E) can be mentioned.

[0135]

[Formula 53]



[0136] Here, it is R250 and R251. And R252 It may be the same, or you may differ and the permutation of a hydrogen atom, the alkyl group of 1–6 carbon numbers, the amino alkyl group of 1–6 carbon numbers, the hydroxyalkyl radical of 1–6 carbon numbers, or 6–20 carbon numbers or an unsubstituted aryl group is expressed, it may join together mutually and R251 and R252 may form a ring here. R253, R254, and R255 And R256 It may be the same, or you may differ and the alkyl group of 1–6 carbon numbers is expressed. Furthermore, a desirable compound is a nitrogen-containing basicity compound which has two or more nitrogen atoms of different chemical environment in a monad, and is a compound which has especially a compound or alkylamino radical including both ring structures containing the amino group and nitrogen atom which are not permuted [a permutation or] preferably.

[0137] As a desirable example, the aminopyridine which is not permuted [the guanidine which is not permuted / a permutation or / a permutation, or], The amino pyrrolidine which is not permuted [the amino alkyl pyridine which is not permuted / a permutation or / a permutation, or], The pyrazole which is not permuted [the indazole which is not permuted / a permutation or /, an imidazole, a permutation, or], The pyrimidine which is not permuted [the pyrazine which is not permuted / a permutation or /, a permutation, or], The imidazoline which is not permuted [the pudding which is not permuted / a permutation or /, a permutation, or], The amino alkyl morpholine which is not permuted [the amino morpholine which is not permuted / the piperidine which is not permuted / the piperazine which is not permuted / the pyrazoline which is not permuted / a permutation or /, a permutation, or /, a permutation, or /, a permutation, or /, a permutation, or] is mentioned. Desirable substituents are the amino group, an amino alkyl group, an alkylamino radical, an amino aryl group, an arylamino radical, an alkyl group, an alkoxy group, an acyl group, an acyloxy radical, an aryl group, an aryloxy group, a nitro group, a hydroxyl group, and a cyano group.

[0138] As a desirable compound, especially Guanidine, 1, and 1-dimethyl guanidine, 1, 1, 3, 3, - tetramethyl guanidine, an imidazole, 2-methylimidazole, 4-methyl imidazole, N-methyl imidazole, 2-phenylimidazole, 4, 5-diphenyl imidazole, 2 and 4, 5-triphenyl imidazole, 2-aminopyridine, 3-aminopyridine, 4-aminopyridine, 2-dimethylamino pyridine, 4-dimethylaminopyridine, 2-diethylamino pyridine, 2-(aminomethyl) pyridine, 2-amino-3-methylpyridine, 2-amino-4-methylpyridine, 2-amino-5-methylpyridine, 2-amino-6-methylpyridine, 3-aminoethyl pyridine, 4-aminoethyl pyridine, [0139] 3-amino pyrrolidine, a piperazine, N-(2-aminoethyl) piperazine, N-(2-aminoethyl) piperidine, 4-amino - 2, 2, 6, and 6-tetramethylpiperidine, 4-piperidino piperidine, a 2-imino piperidine, 1-(2-aminoethyl) pyrrolidine, A pyrazole, 3-amino-5-methyl pyrazole, 5 - Amino-3-methyl-1-p-tolyl pyrazole, Pyrazine, 2-(aminomethyl)-5-methyl pyrazine, a pyrimidine, Although 2, 4-diamino pyrimidine, 4, 6-dihydroxy pyrimidine, 2-pyrazoline, 3-pyrazoline, N-amino morpholine, N-(2-aminoethyl) morpholine, etc. are mentioned, it is not limited to this. These nitrogen-containing basicity compounds are independent, or are used together two or more sorts.

[0140] As for the operating rate in the constituent of an acid generator and an organic base nature compound, it is desirable that it is a (acid generator) / (organic base nature compound) (mole ratio) = 2.5-300. This mole ratio may serve as low sensibility less than by 2.5, resolving power may decline, and if 300 is exceeded, **** of a resist pattern may become large by the passage of time to exposure afterbaking processing, and resolving power may also decline. a (acid generator) -- / (organic base nature compound) (mole ratio) -- desirable -- 5.0-200 -- it is 7.0-150 still more preferably.

[0141] The constituent of [5] (C) solvents this invention dissolves each above-mentioned component in a solvent, and is applied on a base material. As a solvent used here, ethylene dichloride, a cyclohexanone, Cyclopentanone, 2-heptanone, gamma-butyrolactone, a methyl ethyl ketone, Ethylene glycol monomethyl ether, ethylene glycol monoethyl ether, 2-methoxy ethyl acetate, ethylene glycol monoethyl ether acetate, Propylene glycol monomethyl ether, the propylene glycol monoethyl ether, Propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, toluene, ethyl acetate, Methyl lactate, ethyl lactate, methoxy methyl propionate, ethoxy ethyl propionate, methyl pyruvate, pyruvic-acid ethyl, pyruvic-acid propyl, N.N-dimethylformamide, dimethyl sulfoxide, N-methyl pyrrolidone, a tetrahydrofuran, etc. are desirable, and independent in these solvents -- or it is mixed and used. What is necessary is just to make solid content concentration into 5 - 10 % of the weight still more preferably four to 15% of the weight preferably three to 20% of the weight generally, in case each component is dissolved in a solvent.

[0142] In manufacture of a precision integrated circuit device etc., on substrates (example: transparence substrates, such as silicon / diacid-ized silicon leather **, a glass substrate, and an ITO substrate etc.), the positive-resist constituent of this invention can be applied, it can irradiate by the ability using an activity beam of light or radiation drawing equipment next, and the pattern formation process to a resist film top can form a good resist pattern heating, development, a rinse, and by drying.

[0143] As a developer of the positive-resist constituent of this invention A sodium hydroxide, a potassium hydroxide, a sodium carbonate, a sodium silicate, Inorganic alkali, such as a meta-sodium silicate and aqueous ammonia, ethylamine, Secondary amines, such as primary amines, such as n propylamine, diethylamine, and G n butylamine Tertiary amines, such as triethylamine and methyl diethylamine, dimethylethanolamine, The water solution of alkali, such as annular amines, such as quarternary ammonium

salt, such as alcoholic amines, such as a TORIETA no amine, tetramethylammonium hydroxide, tetraethylammonium hydroxide, and a choline, a pyrrole, and a piperidine, can be used. Furthermore, surfactants, such as alcohols, such as isopropyl alcohol, and the Nonion system, can also be used for the water solution of the above-mentioned alkali, carrying out suitable amount addition. the inside of these developers — desirable — quaternary ammonium salt — they are tetramethylammonium hydroxide and a choline still more preferably.

[0144]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention to a detail further, thereby, the contents of this invention are not limited.

[0145] The example 1 (composition of an acid generator [Ia-1]) of <composition of acid generator> composition

Diphenyl sulfoxide 50g was dissolved in benzene 800mL, chlorination aluminum 200g was added here, and this was stirred at 80 degrees C for 24 hours. Ice 2L was slowly filled with reaction mixture after reaction termination. Concentrated-hydrochloric-acid 400mL was added here, and it heated at 70 degrees C for 10 minutes. Reaction mixture was washed and filtered with ethyl acetate after cooling to the room temperature. What melted 200g of ammonium iodide to distilled water 400mL was added to filtrate. Ethyl acetate washed [separation, rinsing, and] the fine particles which deposited, it dried, and sulfonium iodide 62g was obtained. Obtained sulfonyl iodide 48g was dissolved in methanol 300mL, 32g of silver oxides was added to this, and it stirred for 4 hours. After carrying out filter filtration of the reaction mixture, it reacted with bis(trifluoromethyl sulfonyl) imide, and [Ia-1]32g which is the specified substance was collected.

[0146] The synthetic example 2 (composition of an acid generator [IIb-1])

t-amyl benzene 60g, 40g of potassium iodates, 81g of acetic anhydrides, and dichloromethane 170mL were mixed, and 66.8g of concentrated sulfuric acid was dropped over 2 hours, cooling in an ice bath. After stirring reaction mixture as it is for 2 hours, 1 evening stirring and a reaction were completed at the room temperature. Distilled water 50mL was dropped at reaction mixture after reaction termination, cooling in an ice bath, water, sodium bicarbonate water, and water washed [the extract and] the organic layer, the obtained organic layer was condensed, and 40g of JI (t-amyl phenyl) iodonium sulfates was obtained. Specified substance ***** [IIb-1] was obtained by carrying out salt exchange reaction of the sulfate and bis(trifluoromethyl sulfonyl) imide potassium salt which were obtained.

[0147] The example 1 (composition of resin (B-1)) of <composition of resin> composition

alpha-trifluoro methylacrylic acid t-butyl ester 20g and 3-(5-bicyclo [2, 2, 1] heptene-2-IRU)- 1, 1, and 1-trifluoro-2-(trifluoromethyl)-2-propane-2-all 20g were heated to 70 degrees C under the dissolution and a nitrogen air current to THF40g. Azo system polymerization initiator V-65 (Wako Pure Chem industrial company make) 2.0g was added there. Separately alpha-trifluoro methylacrylic acid t-butyl ester 20g, The solution made to dissolve 1, 1, 1-trifluoro-2-(trifluoromethyl)-2-propane-2-all 20g, and azo system polymerization initiator V-65 (Wako Pure Chem industrial company make) 2.0g in THF40g is prepared. 3-(5-bicyclo [2, 2, 1] heptene-2-IRU)- It was applied to the reaction solution with which the polymerization is advancing for 4 hours, and it was made to react at dropping and 70 more degrees C for 6 hours. After returning reaction mixture to a room temperature, the resin which added hexane 300ml to reaction mixture, and deposited in it was collected. After dissolving the obtained resin in acetone 50g, hexane 500ml was

added again, the unreacted monomer and the oligomer component were removed, and resin (B-1) was obtained. Hereafter, the resin of (B-2) (B-23) was compounded similarly. A resin (B-1) – (B-23) repeat unit mole ratio, weight average molecular weight, and degree of dispersion (Mw/Mn) are shown in the following table 1.

[0148]

[Table 1]

樹脂	繰り返し単位 のモル比	重量平均 分子量	分散度
(B-1)	39/61	15200	1.35
(B-2)	42/58	24000	1.45
(B-3)	60/40	5200	1.38
(B-4)	61/39	16500	1.46
(B-5)	52/48	9500	1.52
(B-6)	59/41	19500	1.98
(B-7)	42/58	6500	1.35
(B-8)	43/57	28400	1.68
(B-9)	40/60	28600	1.34
(B-10)	53/47	12800	1.65
(B-11)	43/57	16800	1.68
(B-12)	41/59	28400	1.38
(B-13)	40/60	19800	1.69
(B-14)	38/62	8700	1.95
(B-15)	41/59	15200	1.46
(B-16)	40/60	19500	1.35
(B-17)	42/58	16900	1.42
(B-18)	48/52	15900	1.85
(B-19)	50/50	15000	1.55
(B-20)	41/59	12500	1.88
(B-21)	50/50	25000	1.68
(B-22)	50/30/20	16000	1.54
(B-23)	30/39/31	14600	1.95

[0149] The solution of 6 % of the weight of solid content concentration blended as shown in examples 1–23 and the [example 1 of comparison] following table 2 was filtered with the 0.1-micrometer fluororesin filter, and the positive-resist constituent was prepared.

[0150]

[Table 2]

	(A) 酸発生剤 (mg)	(B) 樹脂 (g)	(D) 界面 活性剤 (10mg)	(E) 有機 塩基性 化合物 (0.005g) (重量比)	(C) 溶剤 (重量比)
実施例 1	Ia-1(40)	B-1(2.0)	W-3	E-5	S-1/S-2=8/2
実施例 2	I1b-1(40)	B-2(2.0)	W-1	E-6	S-1/S-2=8/2
実施例 3	Ia-3(45)	B-3(1.9)	W-1	E-1/E-2=5/5	S-1/S-2=8/2
実施例 4	Ia-16(52)	B-10(2.3)	W-2	E-4	S-1/S-2=7/3
実施例 5	Ia-10(48)	B-16(2.2)	W-1	E-5	S-1/S-2=9/1
実施例 6	Ia-17(49)	B-4(2.2)	W-1	E-6	S-1/S-2=8/2
実施例 7	Ia-4(50)	B-17(2.3)	W-2	E-1/E-2=5/5	S-1/S-2=8/2
実施例 8	Ia-11(55)	B-11(2.1)	W-3	E-4	S-1/S-3=8/2
実施例 9	Ia-18(51)	B-18(2.7)	W-1	E-5	S-1/S-2=7/3
実施例 10	Ia-7(50)	B-5(2.1)	W-1	E-6	S-1/S-2=9/1
実施例 11	Ia-19(52)	B-19(2.8)	W-4	E-1/E-2=5/5	S-1/S-2=8/2
実施例 12	Ia-5(50)	B-12(2.0)	W-1	E-1	S-1/S-2=8/2
実施例 13	Ia-12(60)	B-20(2.1)	W-5	E-1/E-3=4/6	S-1/S-3=8/2
実施例 14	Ia-20(50)	B-21(2.0)	W-1	E-1	S-1/S-2=8/2
実施例 15	Ia-6(50)	B-6(2.4)	W-1	E-1/E-5=5/5	S-1/S-5=9/1
実施例 16	Ia-9(60)	B-22(3.1)	W-4	E-7	S-1/S-2=6/4
実施例 17	Ia-21(50)	B-13(2.0)	W-1	E-1	S-1/S-2=8/2
実施例 18	Ia-22(50)	B-23(2.9)	W-5	E-8	S-1/S-2=8/2
実施例 19	Ia-8(50)	B-7(2.5)	W-1	E-3	S-1
実施例 20	Ia-13(40)	B-14(1.9)	W-1	E-1	S-1/S-2=8/2
実施例 21	Ia-23(50)	B-15(2.1)	W-4	E-1	S-3/S-4=8/2
実施例 22	Ia-14(55)	B-8(2.1)	W-1	E-1/E-4=5/5	S-1/S-2=8/2
実施例 23	Ia-15(60)	B-9(1.8)	W-5	E-1	S-1/S-2=8/2
比較例 1	PAG-A(40)	B-1(2.0)	W-3	E-5	S-1/S-2=8/2

[0151] In addition, the cable address in the above-mentioned table 2 means the following.

W-1: Megger fuck F176 (Dainippon Ink make) (fluorine system)

W-2: Megger fuck R08 (Dainippon Ink make) (a fluorine and silicon system)

W-3: Polysiloxane polymer KP-341 (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make)

W-4: Polyoxyethylene nonylphenyl ether W-5 : Troysol S-366 (made in Troy Chemical)

[0152] E-1: 1, the 5-diazabicyclo [4.3.0]-5-nonene E-2:bis(1, 2, 2, 6, and 6-pentamethyl-4-piperidyl)

sebacate E-3:trioctylamine E-4:triphenyl imidazole E-5:antipyrin E-6:2, 6-diisopropyl aniline

E-7:tri-isopropanolamine E-8 : tetramethylammonium hydroxide [0153] S-1:

propylene-glycol-monomethyl-ether acetate S-2: -- propylene glycol monomethyl ether S-3 -- :ethyl

lactate S-4:ethyl ether propionate S-5: -- gamma-butyrolactone [0154] PAG-A: Triphenylsulfonium nona

freight [0155] About the obtained positive-resist constituent, LER (Rhine edge roughness) evaluation and

negative-ized (residual membrane) evaluation were performed as follows. A result is shown in Table 3.

[0156] (1) LER (Rhine edge roughness) evaluation -- the positive-resist constituent prepared as mentioned

above was applied to homogeneity on the silicon wafer which applied the antireflection film (product made

from DUV42-6 BrewerScience. Inc.) using the spin coater, stoving was performed for 60 seconds at 120

degrees C, and the positive-resist film of 0.1 micrometers of thickness was formed. Pattern exposure was

carried out using the mask for Rhine and tooth spaces using the F2 laser micro stepper (NA=0.60), and it

heated on the hot plate for 90 seconds at 110 degrees C immediately after exposure to this resist film.

Negatives were developed for 30 seconds at 23 degrees C with the tetramethylammonium hydronalium oxide

water solution (TMAH water solution) further 2.38% of the weight, and it dried, after carrying out a rinse with

pure water for 30 seconds. About the range of edge 5micrometer of the longitudinal direction of the Rhine

pattern, the distance from the datum line which should have an edge was measured 50 point by length

measurement SEM (Hitachi, Ltd. make S-8840), it asked for standard deviation, and 3sigma was computed. It

is shown that a value is small that it is such good engine performance.

[0157] (2) On the silicon wafer processed for 20 seconds at 23 degrees C using negative-ized evaluation hexamethyldisilazane (HMDS), each positive-resist constituent was applied to 1000Å in thickness by the spin coater, and stoving was carried out for 60 seconds at 120 degrees C on the vacuum adsorption equation hot plate. Next, after changing light exposure gradually and carrying out open frame exposure using a short form F2 excimer-laser exposure machine (VUVES[by Litho Tech Japan Corp.]- 4500), the wafer was heated for 90 seconds at 110 degrees C, in the 0.262 convention TMAH water solution, after paddle development, it rinsed for 30 seconds and spin desiccation was carried out with pure water. Thickness was measured after the development and what O and a residual membrane are regarded as in what the resist film is dissolving completely was made into x as a thing with concern of negative-izing in the high light exposure field of 50-100mJ.

[0158]

[Table 3]

	ラインエッジラフネス (nm)	ネガ化評価
実施例 1	8.2	○
実施例 2	7.9	○
実施例 3	7.8	○
実施例 4	7.5	○
実施例 5	8.3	○
実施例 6	8.2	○
実施例 7	7.9	○
実施例 8	8.1	○
実施例 9	7.9	○
実施例 10	8.2	○
実施例 11	7.8	○
実施例 12	9.1	○
実施例 13	8.8	○
実施例 14	8.7	○
実施例 15	7.9	○
実施例 16	8.0	○
実施例 17	8.9	○
実施例 18	7.9	○
実施例 19	8.1	○
実施例 20	8.2	○
実施例 21	8.1	○
実施例 22	7.6	○
実施例 23	7.7	○
比較例 1	13.9	×

[0159] The result of Table 3 shows that it is hard to generate a residual membrane to an exposure field, after the Rhine edge roughness's being unable to generate the positive-resist constituent of this invention easily, exposing on the resist film and carrying out a development.

[0160]

[Effect of the Invention] After being hard to generate the Rhine edge roughness, exposing on the resist film and carrying out a development by this invention, the positive-resist constituent which a residual membrane cannot generate easily to an exposure field can be offered.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-307850

(P2003-307850A)

(43) 公開日 平成15年10月31日 (2003. 10. 31)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1 2 H 0 2 5
C 0 8 F 12/14		C 0 8 F 12/14	4 J 1 0 0
16/22		16/22	
20/22		20/22	
20/26		20/26	
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 36 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2002-112257 (P2002-112257)

(22) 出願日 平成14年4月15日 (2002. 4. 15)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 漢那 慎一

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(72) 発明者 水谷 一良

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(74) 代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポジ型レジスト組成物

(57) 【要約】

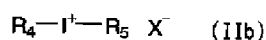
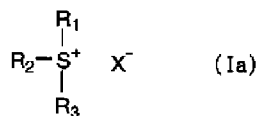
【課題】 160nm以下、特にF2エキシマレーザー光 (157nm) の露光光源の使用に好適なポジ型レジスト組成物を提供することであり、具体的には157nmの光源使用時に十分な透過性を示し、ラインエッジラフネスが発生し難く、レジスト膜に露光して現像処理をした後に露光領域に残膜が発生し難いポジ型レジスト組成物を提供する。

【解決手段】 (A) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する、特定の化合物、(B) 特定の繰り返し単位を有する、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂及び(C) 溶剤を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

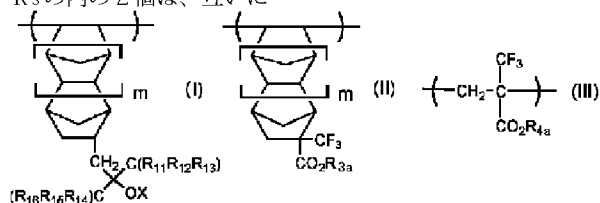
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する、下記一般式 (I a) 又は (I I b) で表される化合物、(B) 下記一般式 (I) ~ (V I) で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも 1 種の繰り返し単位を有する、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂及び (C) 溶剤を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

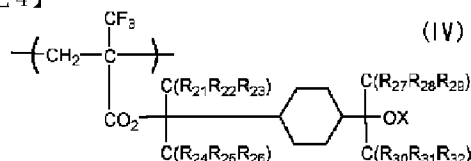
【化 1】



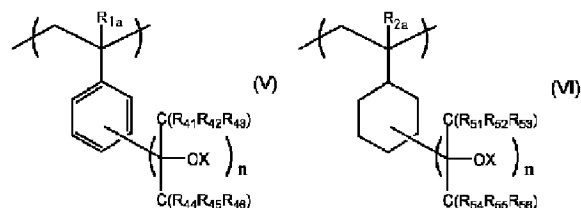
一般式 (I a) 及び (I I b) に於いて、
R₁ ~ R₅ は、各々独立に、置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素基又は置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基を表す。但し、R₁ ~ R₃ の内の 2 個は、互いに



【化 4】



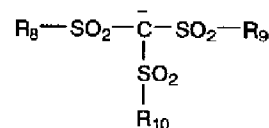
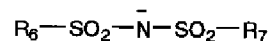
【化 5】



一般式 (I) 及び (I I) に於いて、
m は、0 又は 1 を表す。一般式 (I) 及び (I V) ~ (V I) に於いて、
X は、水素原子又は酸の作用により分解する基を表す。一般式 (I) に於いて、
R₁₁ ~ R₁₆ は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、又はフルオロアルキル基を表すが、少なくとも一つは水素原子ではない。一般式 (I I) に於いて、
R_{3a} は、水素原子又は酸の作用により分解する基を表す。一般式 (I I I) に於いて、
R_{4a} は、水素原子又は酸の作用により分解する基を表す。一般式 (I V) に於いて、

結合して環を形成してもよく、また、R₄ と R₅ とは、互いに結合して環を形成してもよい。X⁻ は、下記のアニオンのいずれかを表す。

【化 2】

X⁻;

上記 X⁻ に於いて、

R₆ ~ R₁₀ は、各々独立に、置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素基を表す。但し、R₆ と R₇ とは、互いに結合して環を形成してもよく、また、R₈ ~ R₁₀ の内の 2 個は、互いに結合して環を形成してもよい。

【化 3】

R₂₁ ~ R₃₂ は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、又はフルオロアルキル基を表すが、少なくとも一つは水素原子ではない。一般式 (V) 及び (V I) に於いて、
R_{1a} 及び R_{2a} は、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、シアノ基、又はトリフルオロメチル基を表す。
R₄₁ ~ R₄₆ 及び R₅₁ ~ R₅₆ は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、又はフルオロアルキル基を表すが、R₄₁ ~ R₄₆ のうちの少なくとも一つ及び R₅₁ ~ R₅₆ のうちの少なくとも一つは水素原子ではない。n は、1 ~ 5 の整数を表す。

【請求項 2】 更に、(D) フッ素及び／又はシリコン系界面活性剤を含有することを特徴とする請求項 1 に記

載のポジ型レジスト組成物。

【請求項3】 更に、(E)有機塩基性化合物を含有することを特徴とする請求項1又は2に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項4】 露光光源として、160nm以下の真空紫外光を使用することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、超LSI、高容量マイクロチップの製造などのマイクロリソグラフィプロセスや、その他のフォトファブリケーションプロセスに好適に用いられるポジ型レジスト組成物に関するものである。更に詳しくは、160nm以下の真空紫外光を使用して高精細化したパターンを形成し得るポジ型レジスト組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】集積回路はその集積度を益々高めており、超LSIなどの半導体基板の製造においては、クォーターミクロン以下の線幅から成る超微細パターンの加工が必要とされるようになってきた。パターンの微細化を図る手段の一つとして、レジストのパターン形成の際に使用される露光光源の短波長化が知られている。

【0003】例えば64Mビットまでの集積度の半導体素子の製造には、現在まで高圧水銀灯のi線(365nm)が光源として使用されてきた。この光源に対応するポジ型レジストとしては、ノボラック樹脂と感光物としてのナフトキノンジアジド化合物を含む組成物が、数多く開発され、0.3μm程度までの線幅の加工においては十分な成果をおさめてきた。また256Mビット以上集積度の半導体素子の製造には、i線に代わりKrFエキシマレーザー光(248nm)が露光光源として採用されてきた。更に1Gビット以上の集積度の半導体製造を目的として、近年より短波長の光源であるArFエキシマレーザー光(193nm)の使用、更には0.1μm以下のパターンを形成する為にF2エキシマレーザー光(157nm)の使用が検討されている。

【0004】これら光源の短波長化に合わせ、レジスト材料の構成成分及びその化合物構造も大きく変化している。即ち従来のノボラック樹脂とナフトキノンジアジド化合物を含むレジストでは、248nmの遠紫外領域における吸収が大きいため、光がレジスト底部まで十分に到達しにくくなり、低感度でテーパー形状のパターンしか得られなかった。このような問題を解決する為、248nm領域での吸収の小さいポリ(ヒドロキシシチレン)を基本骨格とし酸分解基で保護した樹脂を主成分として用い、遠紫外光の照射で酸を発生する化合物(光酸発生剤)を組み合わせた組成物、所謂化学増幅型レジストが開発されるに至った。化学増幅型レジストは露光部に発生した酸の触媒分解反応により、現像液に対する溶

解性を変化させる為、高感度で高解像度なパターンを形成することができる。

【0005】しかしながら、ArFエキシマレーザー光(193nm)を使用した場合、芳香族基を有する化合物が本質的に193nm波長領域に大きな吸収を有する為、上記化学増幅型レジストでも十分な性能は得られなかった。

【0006】この問題に対し、ポリ(ヒドロキシシチレン)を基本骨格とする酸分解性樹脂を、193nmに吸収を持たない脂環式構造をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した酸分解性樹脂に代え、化学増幅型レジストの改良が図られている。

【0007】しかしながら、F2エキシマレーザー光(157nm)に対しては、上記脂環型樹脂においても157nm領域の吸収が大きく、目的とする0.1μm以下のパターンを得るには不十分であることが判明した。これに対し、フッ素原子(パーフルオロ構造)を導入した樹脂が157nmに十分な透明性を有することがProc. SPIE, Vol.3678, 13頁(1999)にて報告され、有効なフッ素樹脂の構造がProc. SPIE, Vol.3999, 330頁(2000)、同357頁(2000)、同365頁(2000)、WO-00/17712号等に提案されるに至っている。

【0008】しかしながら、フッ素樹脂を含有する従来のレジスト組成物は、パターンの加工寸法が微細化し、画像形成のコントラストが不足してくると、未露光部、露光部の境界領域が曖昧となり、ラインパターンのエッジの均一性(ラインエッジラフネス)の悪化が顕著となるため、この解決が望まれていた。また、フッ素樹脂を含有する従来のレジスト組成物は、レジスト膜に露光して現像処理をした後に、露光領域に残膜が生じるネガ化の懸念があった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、160nm以下、特にF2エキシマレーザー光(157nm)の露光光源の使用に好適なポジ型レジスト組成物を提供することであり、具体的には157nmの光源使用時に十分な透過性を示し、ラインエッジラフネスが発生し難く、レジスト膜に露光して現像処理をした後に露光領域に残膜が発生し難いポジ型レジスト組成物を提供することにある。

【0010】

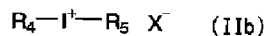
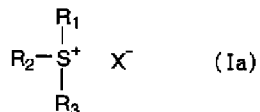
【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記諸特性に留意し鋭意検討した結果、本発明の目的が以下の特定の組成物を使用することで見事に達成されることを見出し、本発明に到達した。即ち、本発明は下記構成である。

【0011】(1) (A)活性光線又は放射線の照射により酸を発生する、下記一般式(Ia)又は(I Ib)で表される化合物、(B)下記一般式(I)～(V I)で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも1

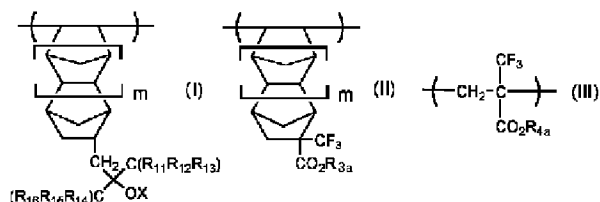
種の繰り返し単位を有する、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が增大する樹脂及び（C）溶剤を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【0012】

【化6】

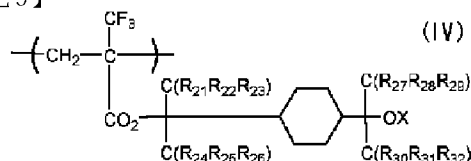


【0013】一般式（I a）及び（I I b）に於いて、 $R_1 \sim R_5$ は、各々独立に、置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素基又は置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基を表す。但し、 $R_1 \sim R_3$ の内の2個は、互いに結合して環を形成してもよく、また、 R_4 と R_5 とは、互いに結合して環を形成してもよい。 X^- は、下記のアニオンのいずれかを表す。



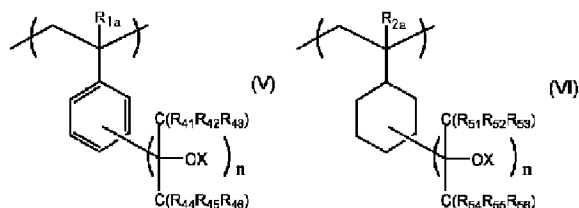
【0017】

【化9】



【0018】

【化10】

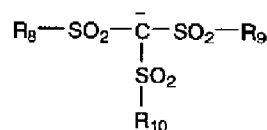
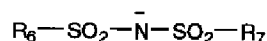


【0019】一般式（I）及び（I I）に於いて、 m は、0又は1を表す。一般式（I）及び（I V）～（V I）に於いて、 X は、水素原子又は酸の作用により分解する基を表す。一般式（I）に於いて、 $R_{11} \sim R_{16}$ は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、又はフルオロアルキル基を表すが、少なくとも一つは水素原子ではない。一般式（I I）に於いて、 R_{3a} は、水素原子又は酸の作用により分解する基を表す。一般式（I I I）に於いて、 R_{4a} は、水素原子又は酸の作用により分解する基を表す。一般式（I V）に於いて、 $R_{21} \sim R_{32}$ は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、又はフルオロアルキル基を表すが、少なくとも一つは水素原子ではない。一般式

【0014】

【化7】

X^- ;



【0015】上記 X^- に於いて、 $R_6 \sim R_{10}$ は、各々独立に、置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素基を表す。但し、 R_6 と R_7 とは、互いに結合して環を形成してもよく、また、 $R_8 \sim R_{10}$ の内の2個は、互いに結合して環を形成してもよい。

【0016】

【化8】

ジ型レジスト組成物。

【0022】(4) 露光光源として、160nm以下の真空紫外光を使用することを特徴とする(1)～

(3)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【0023】

【発明の実施の形態】以下、本発明に使用する化合物について詳細に説明する。

〔1〕(A) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物(酸発生剤)本発明で用いられる酸発生剤は、前記一般式(Ia)又は一般式(IIb)で表される化合物である。一般式(Ia)及び(IIb)に於いて、R₁～R₅は、各々独立に、置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素基又は置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基を表す。但し、R₁～R₃の内の2個は、互いに結合して環を形成してもよく、また、R₄とR₅とは、互いに結合して環を形成してもよい。X⁻は、前記アニオンのいずれかを表す。前記アニオンに於いて、R₆～R₁₀は、各々独立に、脂肪族炭化水素基を表す。但し、R₆とR₇とは、互いに結合して環を形成してもよく、また、R₈～R₁₀の内の2個は、互いに結合して環を形成してもよい。

【0024】R₁～R₅の脂肪族炭化水素基としては、例えば、置換基を有していてもよい、炭素数1～15の飽和脂肪族炭化水素基、不飽和脂肪族炭化水素基、脂環式脂肪族炭化水素基を挙げることができる。飽和脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基等を挙げることができ、不飽和脂肪族炭化水素基としては、例えば、ビニル基、プロペニル基、アリル基、イソプロペニル基、ブテニル基等を挙げることができ、脂環式脂肪族炭化水素基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基を挙げることができる。

【0025】上記飽和脂肪族炭化水素基、不飽和脂肪族炭化水素基及び脂環式脂肪族炭化水素基は、置換基を有していてもよく、例えば、カルボキシル基、シアノ基、アルキル基(好ましくは炭素数1～12)、置換アルキル基(好ましくは炭素数1～12)、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基(好ましくは炭素数1～12)、アセチルアミド基、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数1～12)、アシル基(好ましくは炭素数1～12)、フェニルチオ基、ニトロ基、アシルオキシ基(好ましくは炭素数1～12)等を挙げることができる。ここでアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基等を挙げることができる。置換アルキル基の置換基としては、水

酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基等を挙げることができる。アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等を挙げることができる。アシルオキシ基としては、例えば、アセトキシ基等を挙げることができる。ハロゲン原子としては、例えば、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。

【0026】R₁～R₅の芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、9-フルオレニル基等を挙げることができる。R₁～R₅としては、フェニル基が特に好ましい。

【0027】上記芳香族炭化水素基は、置換基を有していてもよく、例えば、カルボキシル基、シアノ基、アルキル基(好ましくは炭素数1～12)、置換アルキル基(好ましくは炭素数1～12)、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基(好ましくは炭素数1～12)、アセチルアミド基、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数1～12)、アシル基(好ましくは炭素数1～12)、フェニルチオ基、ニトロ基、アシルオキシ基(好ましくは炭素数1～12)等を挙げることができる。ここでアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基等を挙げることができる。置換アルキル基の置換基としては、例えば、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基等を挙げることができる。アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等を挙げることができる。アシルオキシ基としては、例えば、アセトキシ基等を挙げることができる。ハロゲン原子としては、例えば、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。

【0028】R₆～R₁₀の脂肪族炭化水素基としては、例えば、置換基を有していてもよい、炭素数1～15の飽和脂肪族炭化水素基、不飽和脂肪族炭化水素基、脂環式脂肪族炭化水素基を挙げることができる。飽和脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基等を挙げることができ、不飽和脂肪族炭化水素基としては、例えば、ビニル基、プロペニル基、アリル基、イソプロペニル基、ブテニル基等を挙げることができ、脂環式脂肪族炭化水素基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基を挙げることができる。R₆～R₁₀としては、炭素数1～5の飽和脂肪族炭化水素基が特に好ましい。

【0029】上記飽和脂肪族炭化水素基、不飽和脂肪族炭化水素基及び脂環式脂肪族炭化水素基は、更なる置換基を有していてもよく、例えば、カルボキシル基、シア

ノ基、アルキル基（好ましくは炭素数 1～5）、置換アルキル基（好ましくは炭素数 1～5）、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基（好ましくは炭素数 1～5）、アセチルアミド基、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数 1～5）、アシル基（好ましくは炭素数 1～5）、ニトロ基、アシルオキシ基（好ましくは炭素数 1～5）等を挙げることができる。ここでアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基等を挙げることができる。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基等を挙げることができる。アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等を挙げることができる。アシルオキシ基としては、例えば、アセトキシ基等を挙げることができる。ハロゲン原子としては、例えば、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。R₆～R₁₀ としての飽和脂肪族炭化水素基、不飽和脂肪族炭化水素基及び脂環式脂肪族炭化水素基が有していてもよい置換基としては、フッ素原子、塩素原子、ニトロ基、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシル基等の電子吸引性基がより好ましく、フッ素原子が特に好ましい。

【0030】R₁～R₃の内の 2 個が結合して形成する環としては、例えば、1 個の硫黄原子を含む炭素数 3～6 の環を挙げることができる。R₄と R₅が結合して形成する環としては、例えば、1 個の沃素原子を含む炭素原子

数 3～6 の環を挙げることができる。R₆と R₇が結合して形成する環としては、例えば、1 個の窒素原子及び 2 個の硫黄原子を含む炭素原子数 3～6 の環を挙げることができる。R₈～R₁₀ の内の 2 個が結合して形成する環としては、例えば、2 個の硫黄原子を含む炭素数 3～6 の環を挙げることができる。

【0031】一般式（I a）で表される化合物は、硫黄原子を介して 2 個のカチオンが結合した構造とされていてもよい。

【0032】一般式（I a）又は一般式（I I b）で表される化合物の添加量は、組成物中の固形分を基準にして、通常 0.001～30 重量%の範囲で用いられ、好ましくは 0.3～20 重量%、更に好ましくは 0.5～10 重量%の範囲で使用する。添加量が 0.001 重量%より少ないと本発明の効果が十分でない場合があり、30 重量%より多いとプロファイルが劣化し解像性能が低下する傾向にある。一般式（I a）又は一般式（I I b）で表される化合物は、例えば対応するアニオンを有する塩と対応するカチオンを有する塩（例えば、臭化スルフォニウム塩）との塩交換により合成することができる。

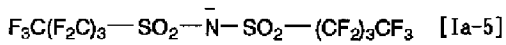
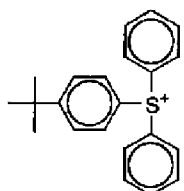
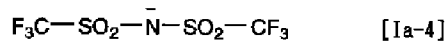
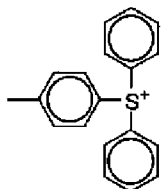
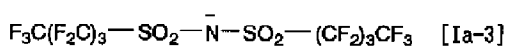
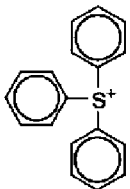
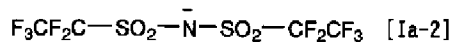
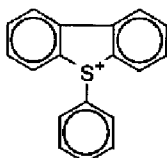
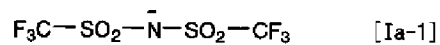
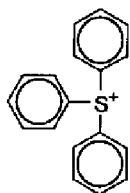
【0033】以下に、一般式（I a）及び一般式（I I b）で表される化合物の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0034】

【化 11】

11

12



【0035】

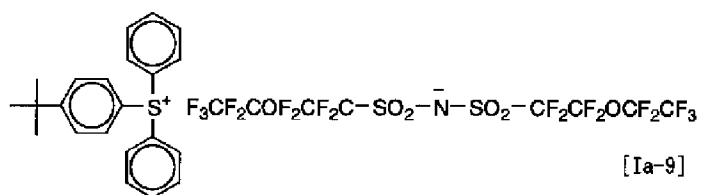
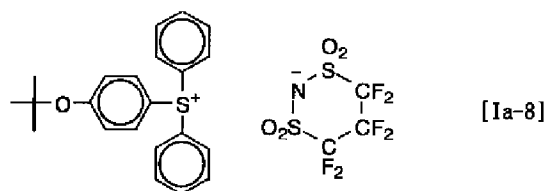
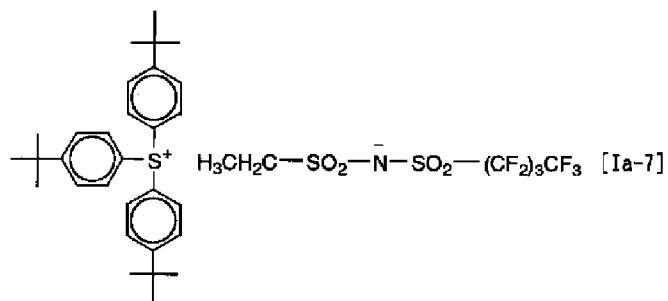
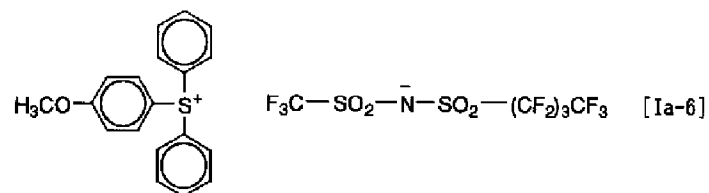
30 【化12】

40

50

13

14



【0036】

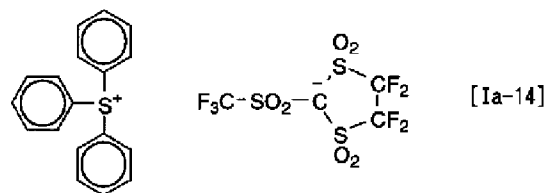
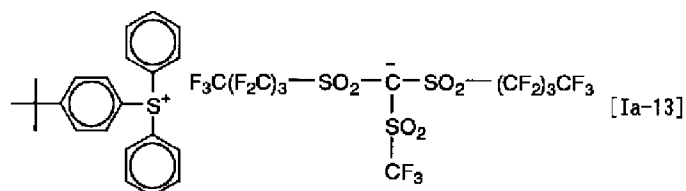
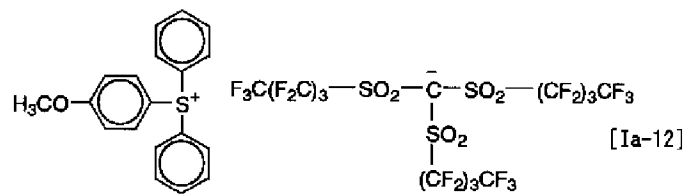
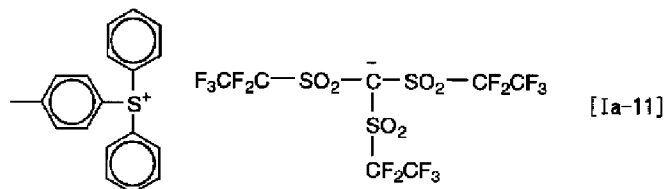
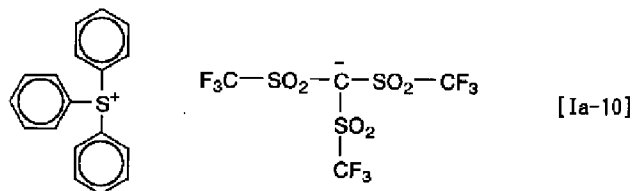
30 【化13】

40

50

15

16



30

【0037】

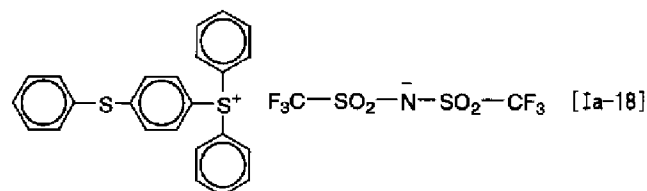
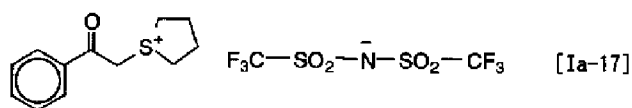
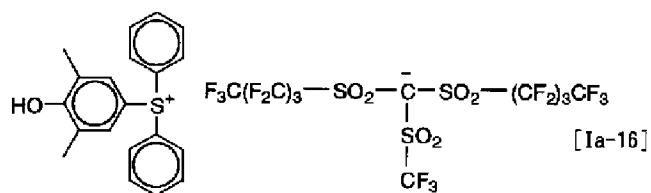
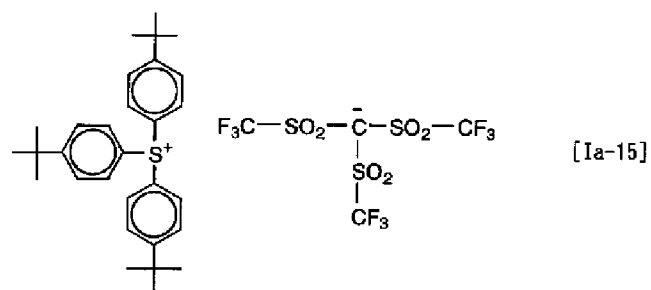
【化14】

40

50

17

18



【0038】

【化15】

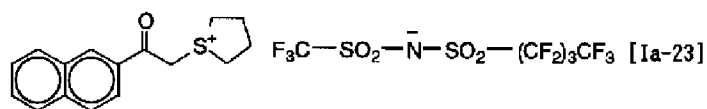
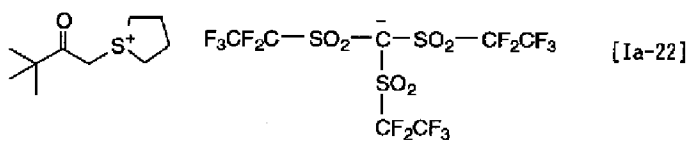
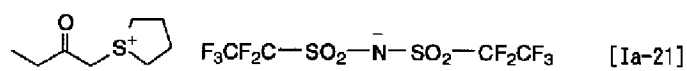
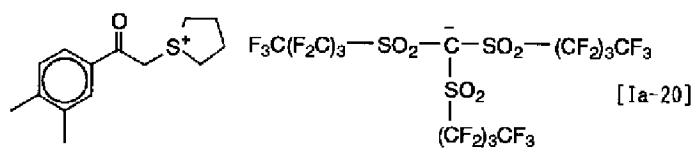
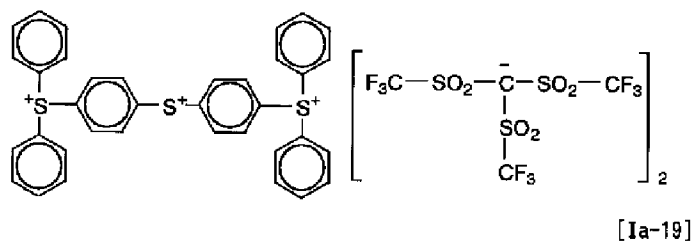
30

40

50

19

20



【0039】

【化16】

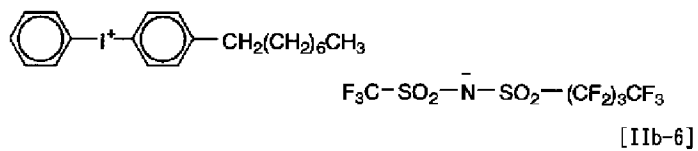
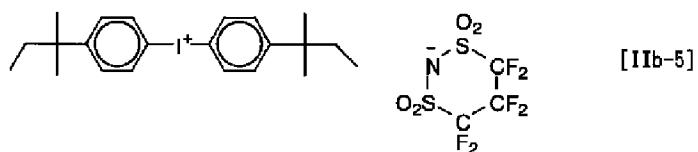
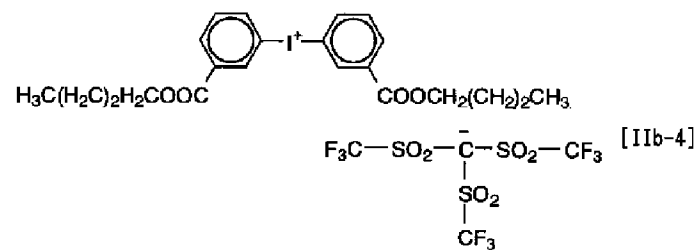
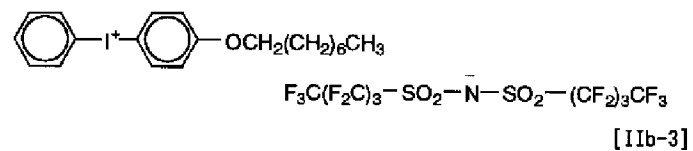
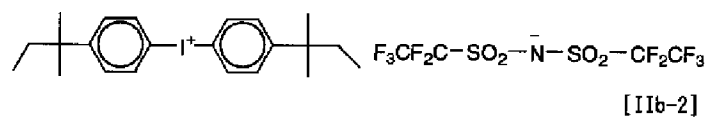
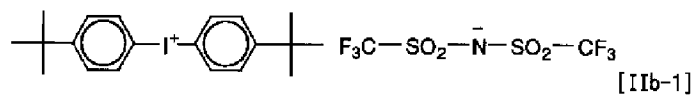
30

40

50

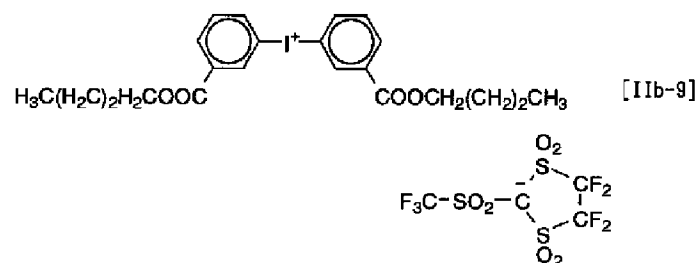
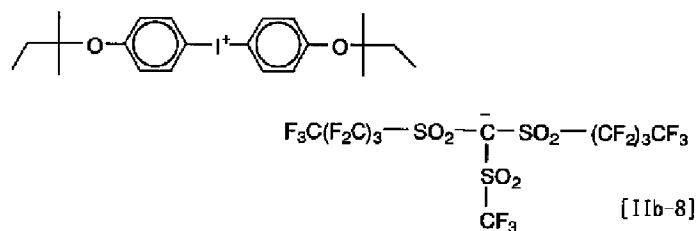
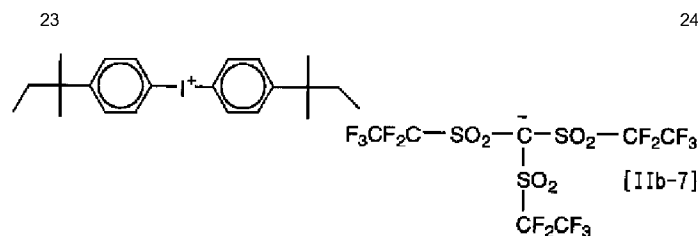
21

22



【0040】

30 【化17】



【0041】本発明に於いては、一般式（I a）又は一般式（I I b）で表される化合物とともに他の光酸発生剤を併用してもよい。併用してもよい光酸発生剤の添加量は、一般式（I a）又は一般式（I I b）で表される化合物の総量に対し、通常2000重量%以下、好ましくは1500重量%以下、特に好ましくは1000重量%以下である。本発明で併用してもよい光酸発生剤としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている公知の光（400～200 nm）の紫外線、遠紫外線、特に好ましくは、g線、h線、i線、KrFエキシマレーザー光）、ArFエキシマレーザー光、電子線、X線、分子線又はイオンビームにより酸を発生する化合物及びそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

【0042】また、その他の本発明で併用してもよい光酸発生剤としては、たとえばジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩等のオニウム塩、有機ハロゲン化合物、有機金属／有機ハロゲン化

物、o-ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、イミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、ジスルホン化合物、ジアゾケトスルホン、ジアゾジスルホン化合物等を挙げることができる。また、これらの光により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した化合物を用いることができる。

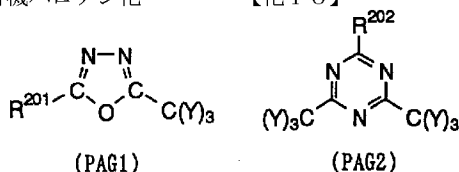
【0043】さらにV.N.R.Pillai, Synthesis, (1), 1(1980)、A.Abad et al, Tetrahedron Lett., (47) 4555(1971)、D.H.R.Barton et al, J.Chem.Soc., (C), 329(1970)、米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

【0044】上記活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に有効に併用されるものについて以下に説明する。

（1）トリハロメチル基が置換した下記一般式（PAG 1）で表されるオキサゾール誘導体又は一般式（PAG 2）で表されるS-トリアジン誘導体。

【0045】

【化18】



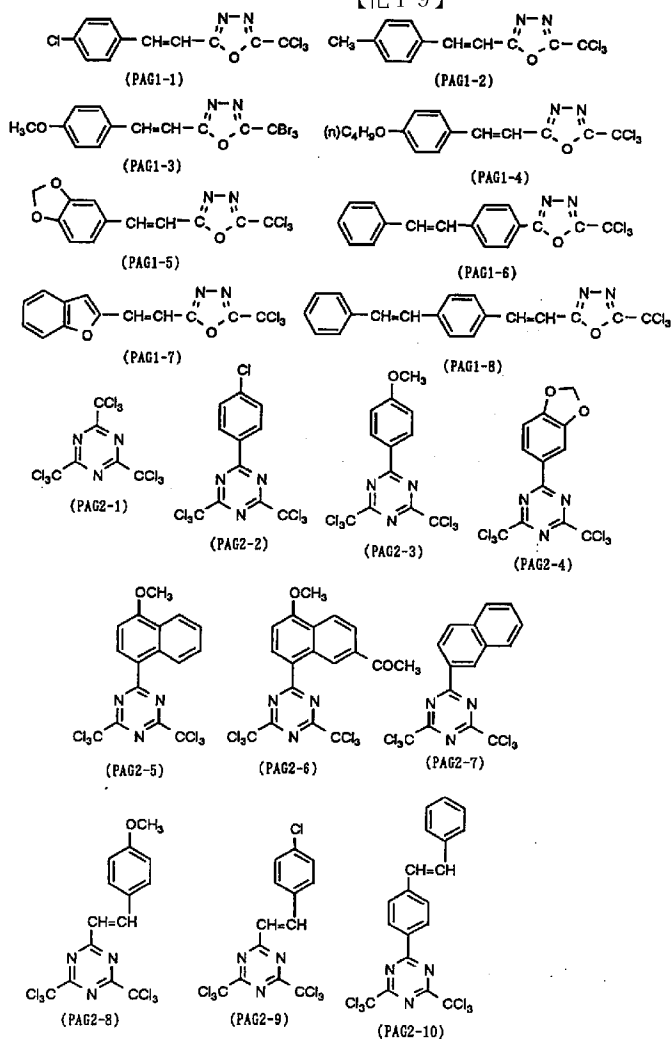
【0046】式中、R²⁰¹ は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、R²⁰² は置換もしくは未置換の

アリール基、アルケニル基、アルキル基、-C(Y)₃をしめす。Yは塩素原子又は臭素原子を示す。具体的に

は以下の化合物を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0047】

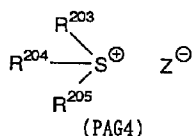
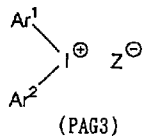
【化19】



【0048】(2) 下記の一般式 (PAG3) で表されるヨードニウム塩、又は一般式 (PAG4) で表されるスルホニウム塩。

【0049】

【化20】



【0050】ここで式 Ar^1 、 Ar^2 は、各々独立に、置換もしくは未置換のアリール基を示す。 R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} は、各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。

【0051】 Z^- は、対アニオンを示し、例えば B

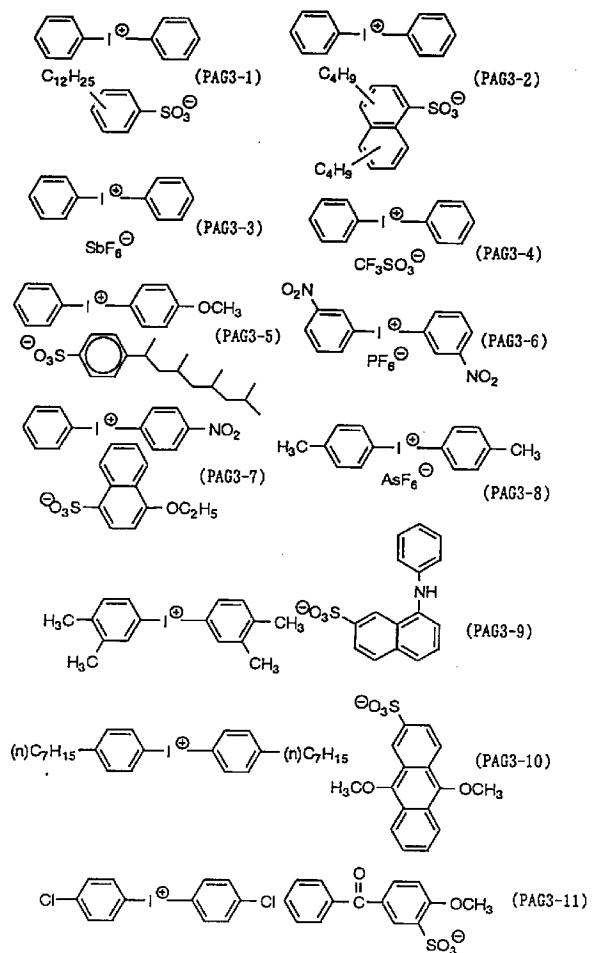
F_4^- 、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 SiF_6^{2-} 、 ClO_4^- 、 $CF_3SO_3^-$ 等のパーフルオロアルカンスルホン酸アニオン、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオン、ナフタレン-1-スルホン酸アニオン等の縮合多核芳香族スルホン酸アニオン、アントラキノンスルホン酸アニオン、スルホン酸基含有染料等を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0052】また R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} のうちの2つ及び Ar^1 、 Ar^2 はそれぞれの単結合又は置換基を介して結合してもよい。

【0053】具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0054】

【化21】

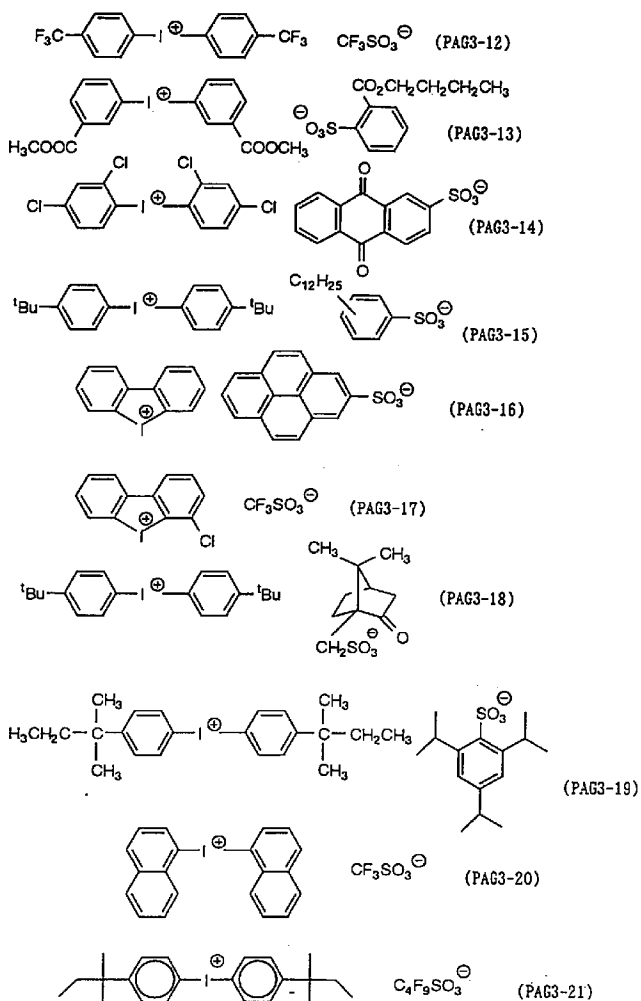


【0055】

【化22】

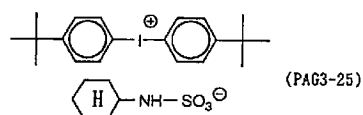
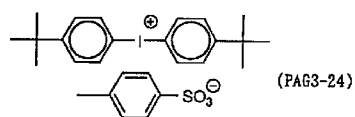
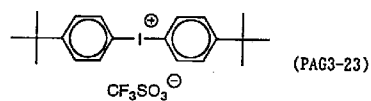
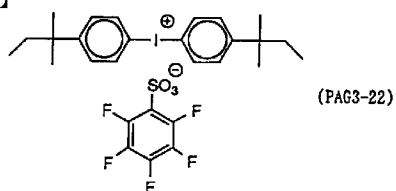
29

30



【0056】

【化23】



30

【0057】

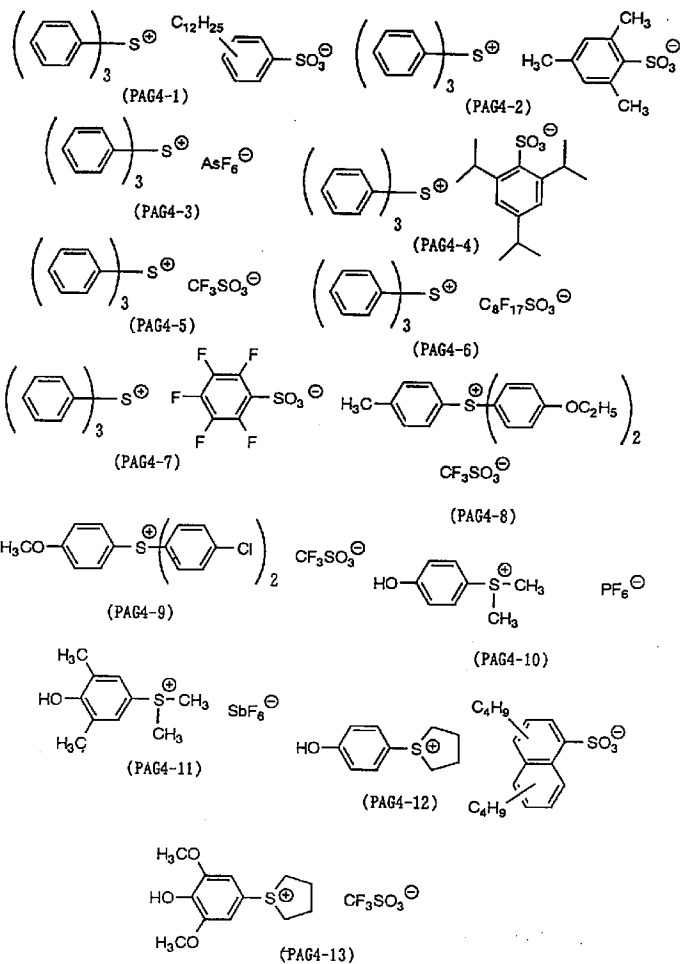
【化24】

40

50

31

32



【0058】

【化25】

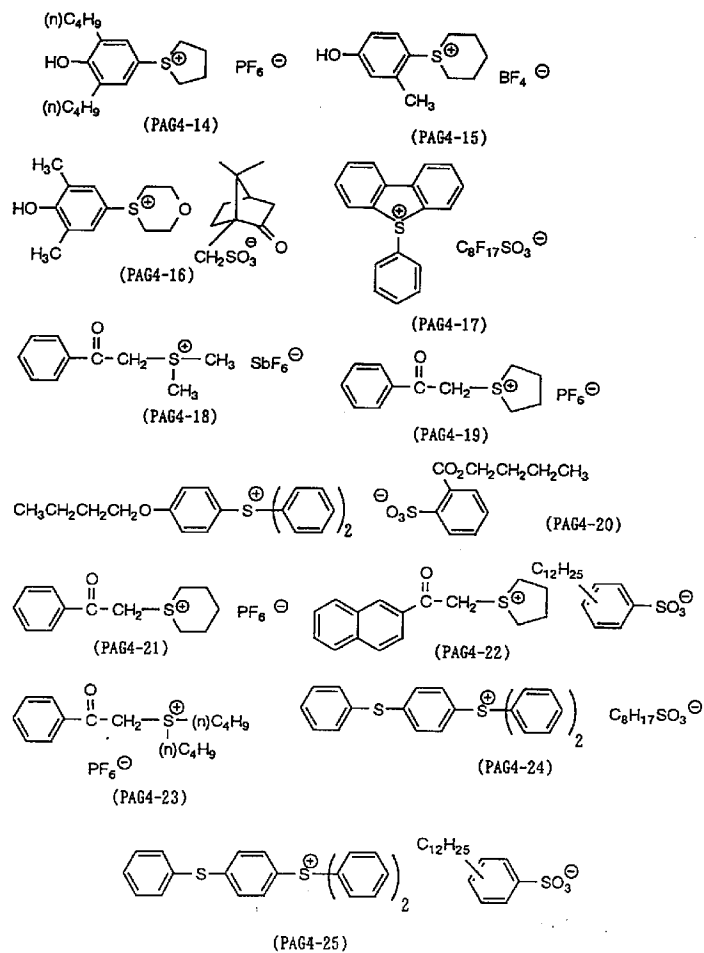
30

40

50

33

34



【0059】

【化26】

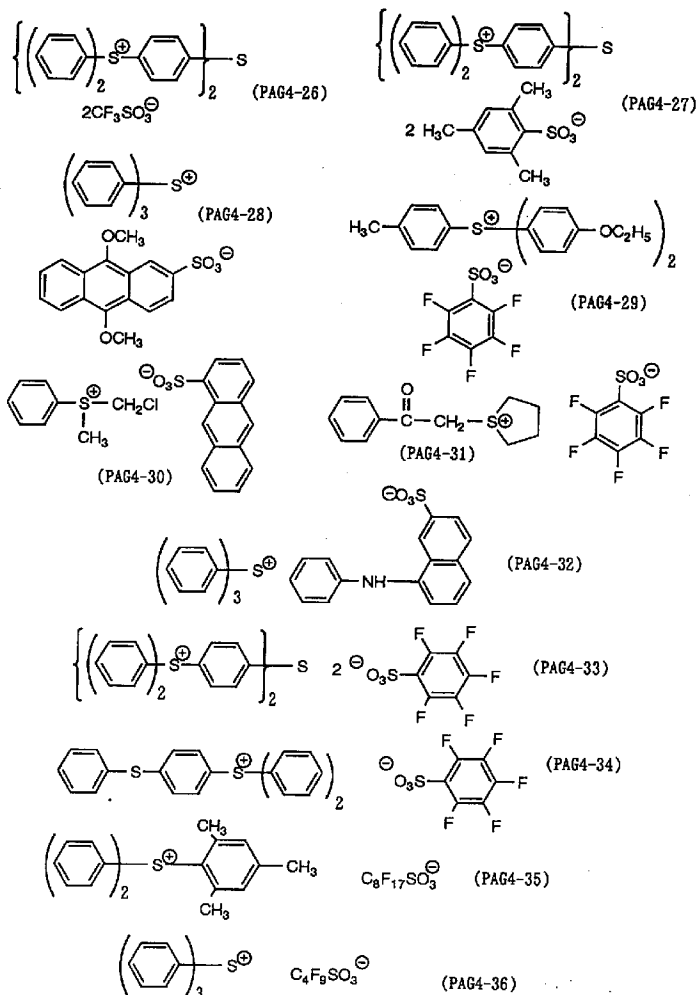
30

40

50

35

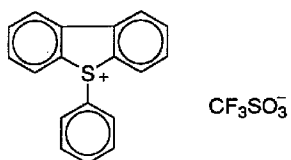
36



【0060】

【化27】

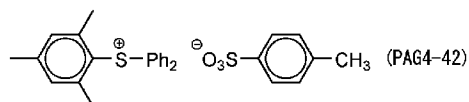
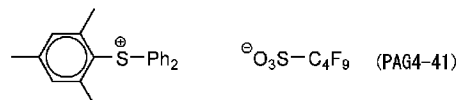
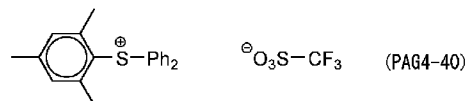
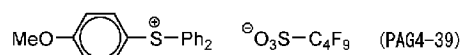
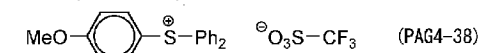
PAG4-37



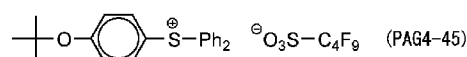
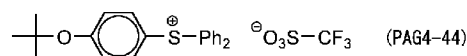
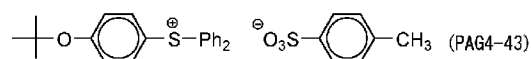
【0061】

【化28】

30



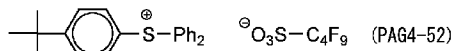
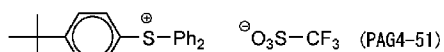
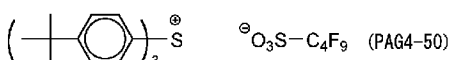
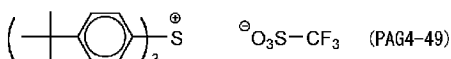
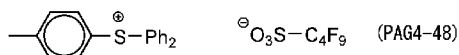
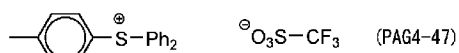
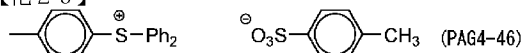
40



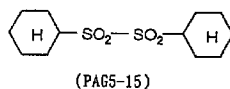
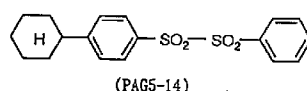
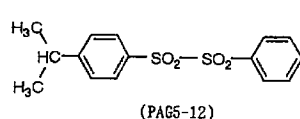
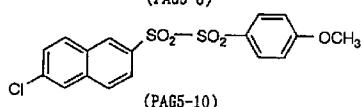
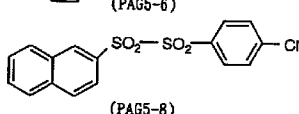
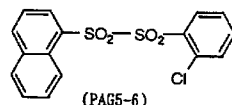
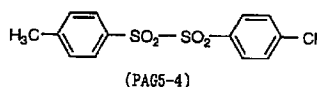
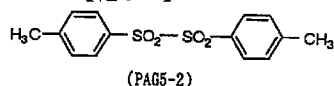
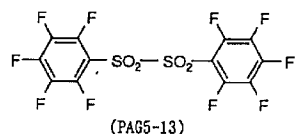
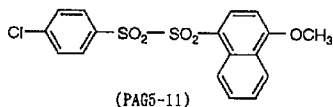
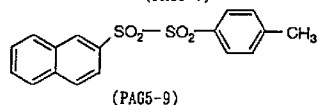
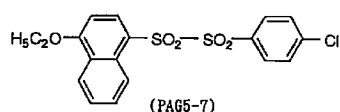
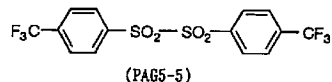
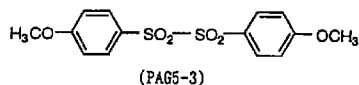
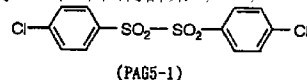
50

【0062】

【化29】



【0063】上記において、Phはフェニル基を表す。
一般式(PAG3)、(PAG4)で示される上記オニ
ウム塩は公知であり、例えば、米国特許第2,807,648号

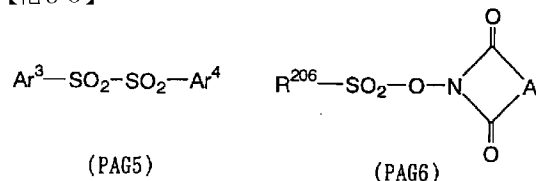


及び同4,247,473号、特開昭53-101,331号等に記載の方法により合成することができる。

【0064】(3)下記一般式(PAG5)で表されるジスルホン誘導体又は一般式(PAG6)で表されるイミノスルホネート誘導体。

【0065】

【化30】



【0066】式中、Ar³、Ar⁴は、各々独立に、置換もしくは未置換のアリール基を示す。R²⁰⁶は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。Aは置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。

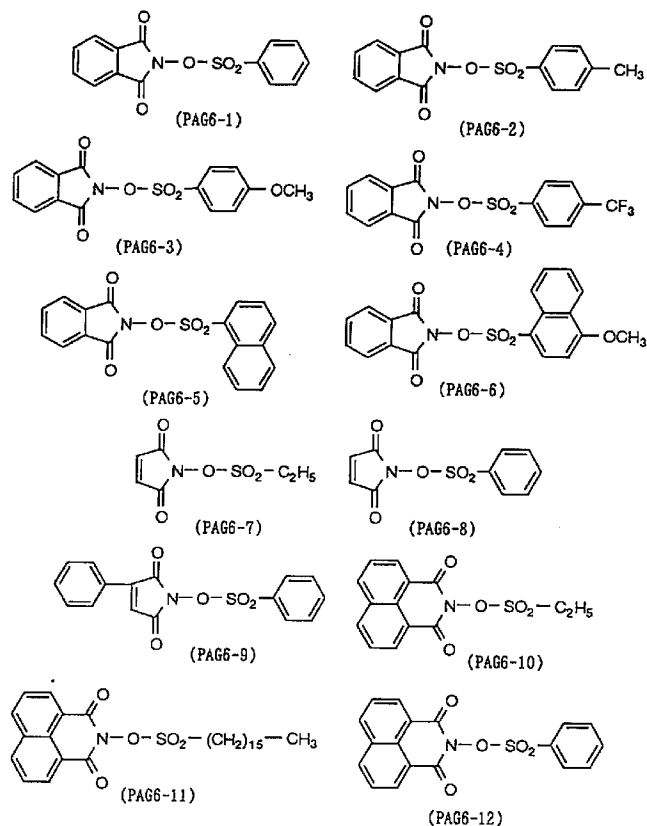
【0067】具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0068】

【化31】

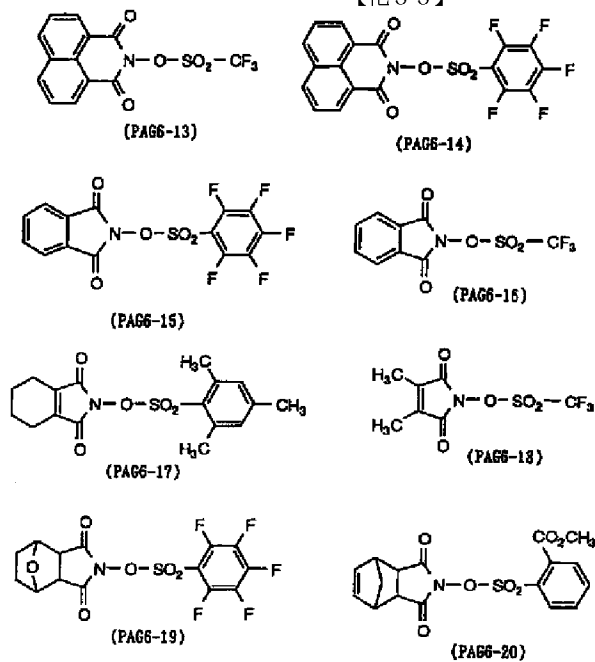
【0069】

【化32】



【0070】

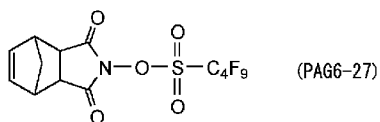
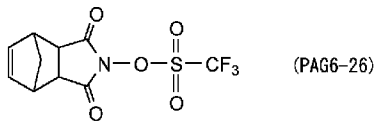
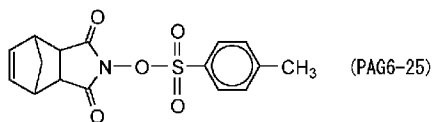
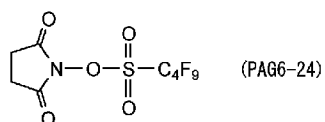
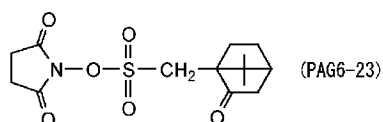
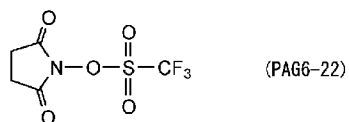
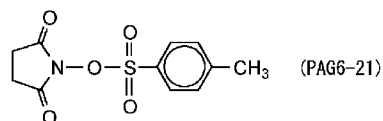
【化33】



【0071】

【化34】

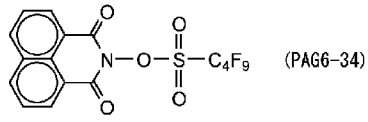
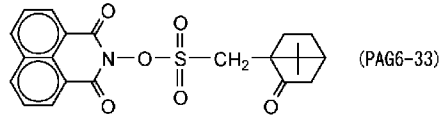
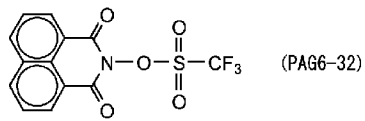
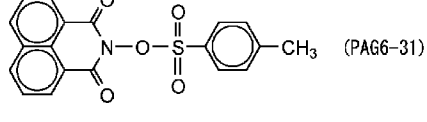
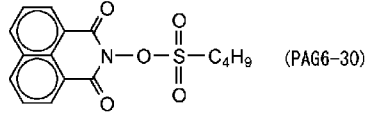
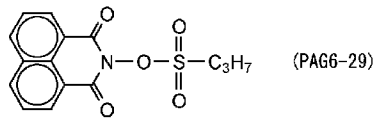
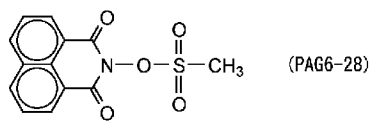
41



【0072】

【化35】

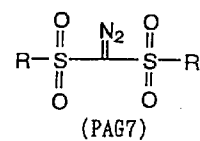
42



【0073】(4) 下記一般式 (PAG7) で表される
ジアゾジスルホン誘導体。

【0074】

【化36】

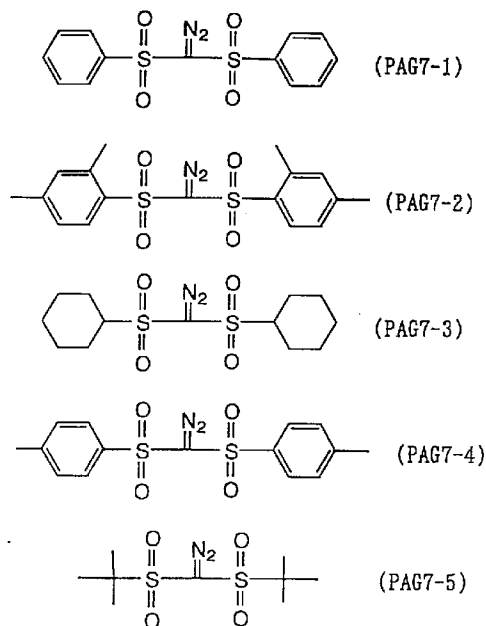


【0075】ここでRは、直鎖、分岐又は環状アルキル基、あるいは置換していてもよいアリール基を表す。具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0076】

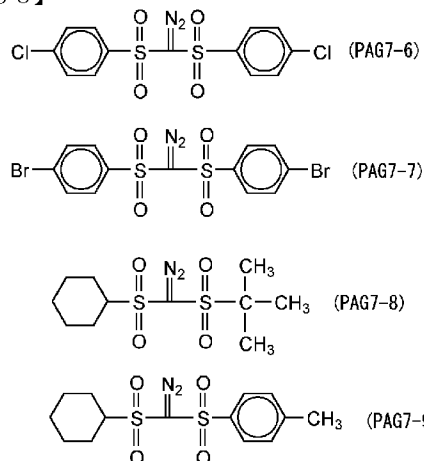
【化37】

43



【0077】

【化38】



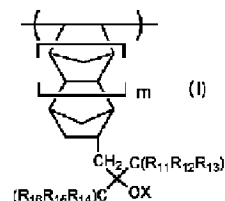
【0078】〔2〕樹脂(B)

本発明で使用される樹脂は、一般式(I)～(VI)で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも1種の繰り返し単位を有する樹脂である。

【0079】まず、一般式(I)の繰り返し単位について説明する。

【0080】

【化39】



【0081】一般式(I)に於いて、 $R_{11} \sim R_{16}$ は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、又はフルオロアルキ

44

ル基を表す。但し、少なくともひとつは水素原子ではない。 $R_{11} \sim R_{16}$ としてのフルオロアルキル基(少なくとも1つのフッ素原子で置換されたアルキル基)は、炭素数1～6のものが好ましく、炭素数1～3のものが特に好ましい。例えば、トリフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、フルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、2-フルオロエチル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、3-フルオロプロピル基などが挙げられ、トリフルオロメチル基が特に好ましい。 m は0又は1である。 X は、水素原子又は酸の作用により分解する基を表す。

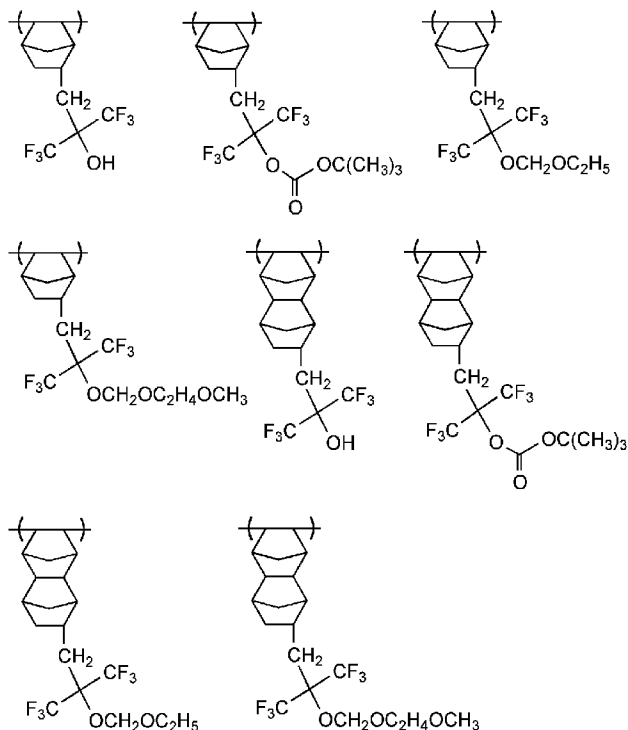
【0082】 X の酸の作用により分解する基(以下、酸分解性基ともいう)としては、例えば $-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-C(R_{36})(R_{37})(OR_{39})$ 、 $-COO-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-C(R_{01})(R_{02})(OR_{39})$ 、 $-C(R_{01})(R_{02})COO-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 等が挙げられる。 $R_{36} \sim R_{39}$ は、各々独立に、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアラルキル基又は置換基を有していてもよいアリール基を表す。 R_{36} と R_{39} とは、互いに結合して環を形成してもよい。 R_{01} 、 R_{02} は、各々独立に、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアラルキル基又は置換基を有していてもよいアリール基を表す。

【0083】 $R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 及び R_{02} のアルキル基としては、炭素数1～8個のアルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基等を挙げることができる。 $R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 及び R_{02} のシクロアルキル基としては、単環型でもよく、多環型でのよい。単環型としては、炭素数3～8個のシクロアルキル基が好ましく、例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロブチル基、シクロオクチル基等を挙げることができる。多環型としては、炭素数6～20個のシクロアルキル基が好ましく、例えば、アダマンチル基、ノルボルニル基、イソボロニル基、カンファニル基、ジシクロペンチル基、 α -ピネニル基、トリシクロデカニル基、テトシクロデシル基、アンドロスタニル基等を挙げることができる。尚、シクロアルキル基中の炭素原子の一部が、酸素原子等のヘテロ原子によって置換されていてもよい。

【0084】 $R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 及び R_{02} のアリール基としては、炭素数6～10個のアリール基が好ましく、例えば、フェニル基、トリル基、ジメチルフェニル基、2, 4, 6-トリメチルフェニル基、ナフチル基、アントリル基、9, 10-ジメトキシアントリル基等を挙げることができる。 $R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 及び R_{02} のアラルキ

ル基としては、炭素数7～12のアラルキル基が好ましく、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等を挙げることができる。R₃₆～R₃₉、R₀₁及びR₀₂のアルケニル基としては、炭素数2～8個のアルケニル基が好ましく、例えば、ビニル基、アリル基、ブテニル基、シクロヘキセニル基等を挙げることができる。R₃₆～R₃₉、R₀₁及びR₀₂が有していてもよい置換基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アミノ基、アミド基、ウレイド基、ウレタン基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ハロゲン原子、アルコキシ基、チオエーテル基、アシル基、アシロキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基等を挙げることができる。

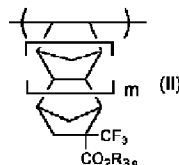
【0085】酸分解性基の好ましい具体例としては、
(I)の具体例



【0088】次に、一般式(I I)の繰り返し単位について説明する。

【0089】

【化41】



【0090】一般式(I I)に於いて、R_{3a}は、水素原子又は酸分解性基を表す。mは、0又は1を表す。

【0091】R_{3a}の酸分解性基としては、例えば、式

(I)のXとしての酸分解性基として挙げた-C

ーブチル基、t-アミル基、1-アルキル-1-シクロヘキシル基、2-アルキル-2-アダマンチル基、2-アダマンチル-2-プロピル基、2-(4-メチルシクロヘキシル)-2-プロピル基等の3級アルキル基、1-アルコキシ-1-エトキシ基、1-アルコキシ-1-メトキシ基、テトラヒドロピラニル基等のアセタール基、t-アルキルカルボニル基、t-アルキルカルボニルメチル基等が好ましく挙げられる。

【0086】以下に、一般式(I)で表される繰り返し単位的具体例を挙げるが、これらに限定するものではない。

【0087】

【化40】

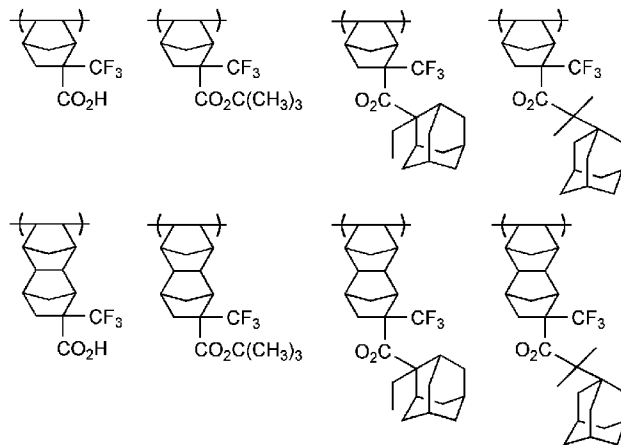
(R₃₆)(R₃₇)(R₃₈)、-C(R₃₆)(R₃₇)(OR₃₉)等を挙げることができる。R_{3a}の酸分解性基の好ましい具体例としては、t-ブチル基、t-アミル基、1-アルキル-1-シクロヘキシル基、2-アルキル-2-アダマンチル基、2-アダマンチル-2-プロピル基、2-(4-メチルシクロヘキシル)-2-プロピル基等の3級アルキル基、1-アルコキシ-1-エトキシ基、1-アルコキシ-1-メトキシ基、テトラヒドロピラニル基等のアセタール基、t-アルキルカルボニルメチル基等が挙げられる。

【0092】以下に、一般式(I I)で表される繰り返し単位的具体例を挙げるが、これらに限定するものではない。

【0093】

【化 4 2】

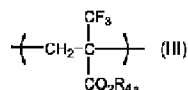
(II) の具体例



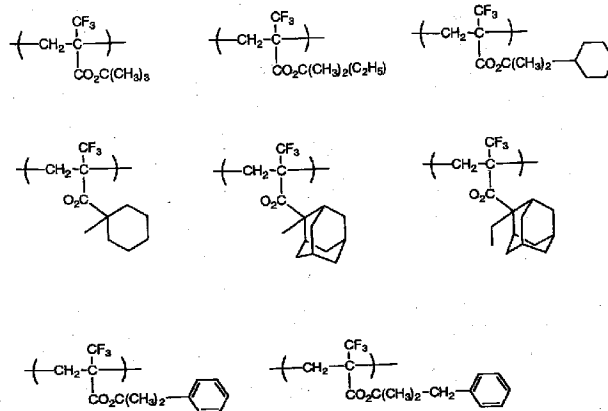
【0094】一般式 (III) の繰り返し単位について説明する。

【0095】

【化 4 3】



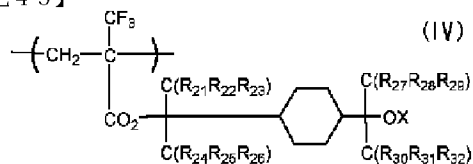
【0096】一般式 (III) に於いて、 R_{4a} は、水素



【0099】一般式 (IV) の繰り返し単位について説明する。

【0100】

【化 4 5】



【0101】一般式 (IV) に於いて、X は、水素原子又は酸分解性基を表す。 $\text{R}_{21} \sim \text{R}_{32}$ は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、又はフルオロアルキル基を表す

原子又は酸分解性基を表す。 R_{4a} の酸分解性基の具体例、好ましい具体例などは、式 (I) の R_{3a} と同様である。

【0097】以下に、一般式 (III) で表される繰り返し単位の具体例を挙げるが、これらに限定するものではない。

【0098】

【化 4 4】

が、少なくとも1つは水素原子ではない。

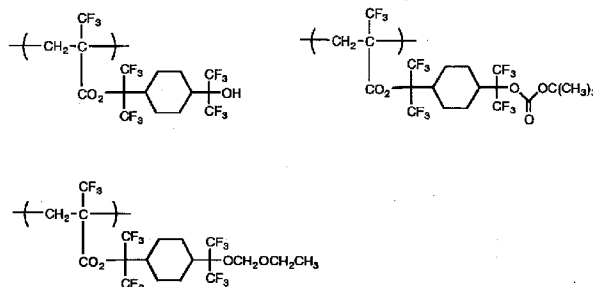
【0102】X の酸分解性基としては、例えば、一般式 (I) の X としての酸分解性基と同様である。

【0103】 $\text{R}_{21} \sim \text{R}_{32}$ としてのフルオロアルキル基についての説明、好ましい具体例などは、一般式 (I) における $\text{R}_{11} \sim \text{R}_{16}$ としてのフルオロアルキル基と同様である。

【0104】以下に、一般式 (IV) で表される繰り返し単位の具体例を挙げるが、これらに限定するものではない。

【0105】

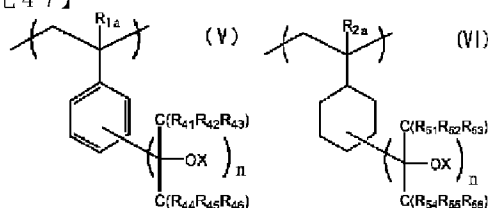
【化 4 6】



【0106】次に、一般式（V）及び（VI）で表され 10
る繰り返し単位について説明する。

【0107】

【化47】



【0108】一般式（V）及び（VI）に於いて、R_{1a} 20
及びR_{2a} は、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、シアノ基、又はトリフルオロメチル基を表す。X
は、水素原子又は酸分解性基を表す。nは、1～5の整
数を表す。nが2～5のとき、n個の基は同一でも異な

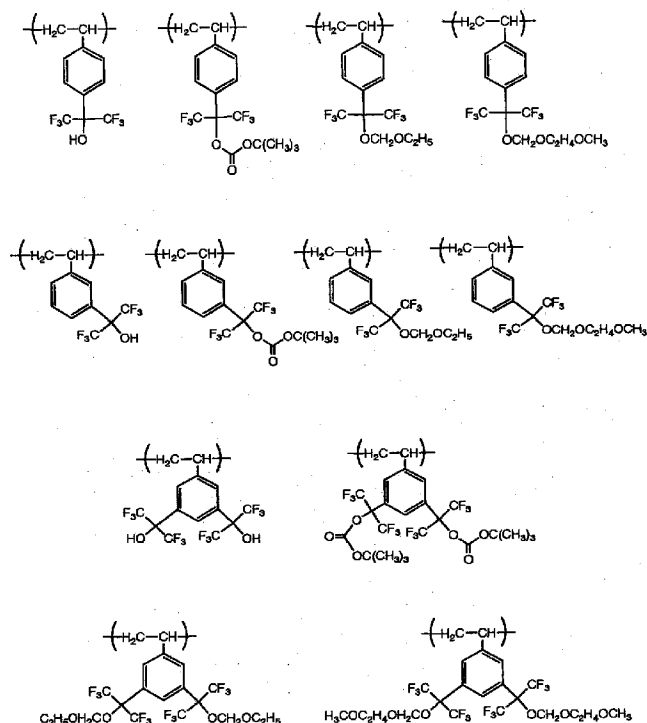
っていてもよい。R₄₁～R₄₆、R₅₁～R₅₆ は、各々独立
に、水素原子、フッ素原子、又はフルオロアルキル基を
表すが、R₄₁～R₄₆ の少なくとも一つ及びR₅₁～R₅₆ の
少なくとも1つは水素原子ではない。Xの酸分解性基
は、例えば、一般式（I）のXとしての酸分解性基と同
様である。R₄₁～R₄₆、R₅₁～R₅₆ のフルオロアルキル
基についての説明、好ましい具体例などは、一般式

（I）におけるR₁₁～R₁₆ としてのフルオロアルキル基
と同様である。

【0109】以下に、一般式（V）で表される繰り返し
単位的具体例を挙げるが、これらに限定するものではな
い。

【0110】

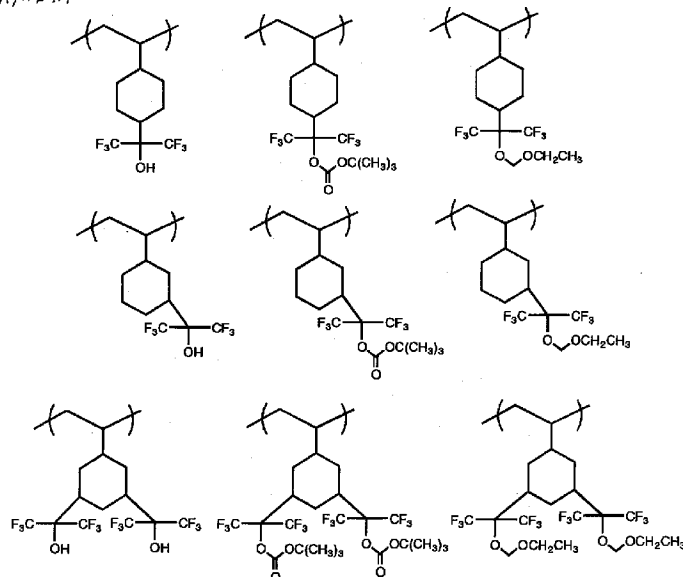
【化48】



【0111】以下に、一般式（VI）で表される繰り返し
単位的具体例を挙げるが、これらに限定するものでは
ない。

【0112】

【化49】



【0113】(B)成分の樹脂は、上記の繰り返し単位以外に、他の重合性モノマーを重合させてもよい。

(B)成分の樹脂は、酸の作用により分解しアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂(酸分解性樹脂)であり酸分解性基を有するが、酸分解性基を一般式(I)～(VI)で表される繰り返し単位中に有していてもよい、他の繰り返し単位中に有していてもよい。

【0114】併用することができる共重合モノマーとしては、以下に示すものが含まれる。例えば、上記以外のアクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリル酸エステル類、メタクリルアミド類、アリール化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、スチレン類、クロトン酸エステル類などから選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物である。

【0115】具体的には、例えばアクリル酸エステル類、例えばアルキル(アルキル基の炭素原子数は1～10のものが好ましい)アクリレート(例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸t-オクチル、クロルエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート2, 2-ジメチルヒドロキシプロピルアクリレート、5-ヒドロキシペンチルアクリレート、トリメチロールプロパンモノアクリレート、ペンタエリスリトールモノアクリレート、グリシジルアクリレート、ベンジルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、など)アリールアクリレート(例えばフェニルアクリレートなど)；

【0116】メタクリル酸エステル類、例えば、アルキル(アルキル基の炭素原子数は1～10のものが好ましい)メタクリレート(例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソ

プロピルメタクリレート、t-ブチルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、クロルベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、5-ヒドロキシペンチルメタクリレート、2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ペンタエリスリトールモノメタクリレート、グリシジルメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレートなど)、アリールメタクリレート(例えば、フェニルメタクリレート、クレジルメタクリレート、ナフチルメタクリレートなど)；

【0117】アクリルアミド類、例えば、アクリルアミド、N-アルキルアクリルアミド、(アルキル基としては、炭素原子数1～10のもの、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、t-ブチル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、ヒドロキシエチル基、ベンジル基などがある。)、N-アリールアクリルアミド(アリール基としては、例えばフェニル基、トリル基、ニトロフェニル基、ナフチル基、シアノフェニル基、ヒドロキシフェニル基、カルボキシフェニル基などがある。)、N, N-ジアルキルアクリルアミド(アルキル基としては、炭素原子数1～10のもの、例えば、メチル基、エチル基、ブチル基、イソブチル基、エチルヘキシル基、シクロヘキシル基などがある。)、N, N-ジアリールアクリルアミド(アリール基としては、例えばフェニル基などがある。)、N-メチル-N-フェニルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチル-N-メチルアクリルアミド、N-2-アセトアミドエチル-N-アセチルアクリルアミドなど；

【0118】メタクリルアミド類、例えば、メタクリル

アミド、N-アルキルメタクリルアミド（アルキル基としては、炭素原子数1～10のもの、例えば、メチル基、エチル基、t-ブチル基、エチルヘキシル基、ヒドロキシエチル基、シクロヘキシル基などがある。）、N-アリールメタクリルアミド（アリール基としては、フェニル基などがある。）、N、N-ジアルキルメタクリルアミド（アルキル基としては、エチル基、プロピル基、ブチル基などがある。）、N、N-ジアリールメタクリルアミド（アリール基としては、フェニル基などがある。）、N-ヒドロキシエチル-N-メチルメタクリルアミド、N-メチル-N-フェニルメタクリルアミド、N-エチル-N-フェニルメタクリルアミドなど；アリル化合物、例えば、アリルエステル類（例えば、酢酸アリル、カプロン酸アリル、カプリル酸アリル、ラウリン酸アリル、パルミチン酸アリル、ステアリン酸アリル、安息香酸アリル、アセト酢酸アリル、乳酸アリルなど）、アリルオキシエタノールなど；

【0119】ビニルエーテル類、例えば、アルキルビニルエーテル（例えば、ヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、クロルエチルビニルエーテル、1-メチル-2, 2-ジメチルプロピルビニルエーテル、2-エチルブチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、ブチルアミノエチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテルなど）、ビニルアリールエーテル（例えばビニルフェニルエーテル、ビニルトリルエーテル、ビニルクロルフェニルエーテル、ビニル-2, 4-ジクロルフェニルエーテル、ビニルナフチルエーテル、ビニルアントラニルエーテルなど）；

【0120】ビニルエステル類、例えば、ビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルトリメチルアセテート、ビニルジエチルアセテート、ビニルバレート、ビニルカプロエート、ビニルクロルアセテート、ビニルジクロルアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルブトキシアセテート、ビニルフェニルアセテート、ビニルアセトアセテート、ビニルラクテート、ビニル-β-フェニルブチレート、ビニルシクロヘキシルカルボキシレート、安息香酸ビニル、サルチル酸ビニル、クロル安息香酸ビニル、テトラクロル安息香酸ビニル、ナフトエ酸ビニルなど；

【0121】スチレン類、例えば、スチレン、アルキルスチレン（例えば、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、ジエチルスチレン、イソプロピルスチレン、ブチルスチレン、ヘキ

シルスチレン、シクロヘキシルスチレン、デシルスチレン、ベンジルスチレン、クロルメチルスチレン、トリフルオルメチルスチレン、エトキシメチルスチレン、アセトキシメチルスチレンなど）、アルコキシスチレン（例えば、メトキシスチレン、4-メトキシ-3-メチルスチレン、ジメトキシスチレンなど）、ハロゲンスチレン（例えば、クロルスチレン、ジクロルスチレン、トリクロルスチレン、テトラクロルスチレン、ペンタクロルスチレン、ブロムスチレン、ジブロムスチレン、ヨードスチレン、フルオルスチレン、トリフルオルスチレン、2-ブロム-4-トリフルオルメチルスチレン、4-フルオール-3-トリフルオルメチルスチレンなど）、カルボキシスチレン、ビニルナフタレン；

【0122】クロトン酸エステル類、例えば、クロトン酸アルキル（例えば、クロトン酸ブチル、クロトン酸ヘキシル、グリセリンモノクロトネートなど）；イタコン酸ジアルキル類（例えば、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチルなど）；マレイン酸あるいはフマル酸のジアルキルエステル類（例えば、ジメチルマレレート、ジブチルマレレートなど）、無水マレイン酸、マレイミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイロニトリル等がある。その他、一般的には共重合可能である付加重合性不飽和化合物であればよい。

【0123】上記具体例で表される繰り返し構造単位は、各々1種で使用しても良いし、複数を混合して用いても良い。

【0124】（B）成分の樹脂に於いて、一般式（I）～（VI）で表される繰り返し単位の含量は、総量として、一般に30～100モル%、好ましくは50～100モル%、更に好ましくは70～100モル%である。酸分解性基を有する繰り返し単位の含量は、一般に5～60モル%、好ましくは10～50モル%、更に好ましくは15～35モル%である。

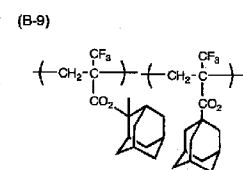
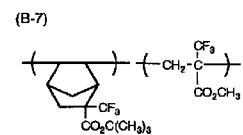
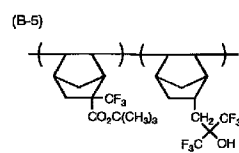
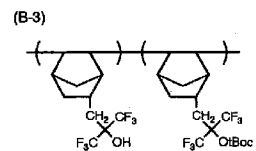
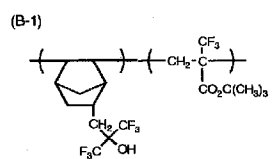
【0125】上記の樹脂は、通常ラジカル重合法により合成することができる。上記繰り返し構造単位を有する本発明の樹脂（B）の好ましい分子量は、重量平均で1,000～200,000であり、更に好ましくは3,000～20,000の範囲で使用される。分子量分布は1～10であり、好ましくは1～3、更に好ましくは1～2の範囲のものが使用される。分子量分布の小さいものほど、解像度、レジスト形状、及びレジストパターン側の壁がスムーズであり、ラフネス性に優れる。

【0126】以下、（B）成分の樹脂の具体例を示すが、本発明はこれに限定されない。

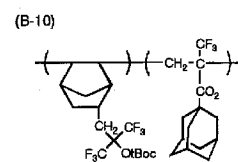
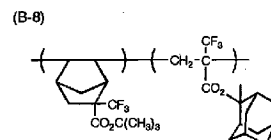
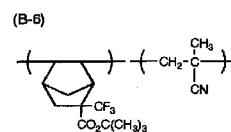
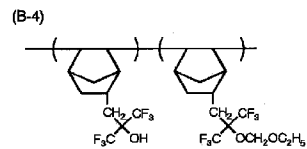
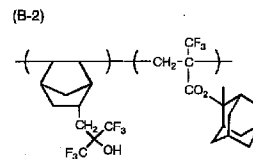
【0127】

【化50】

55



56



【0128】

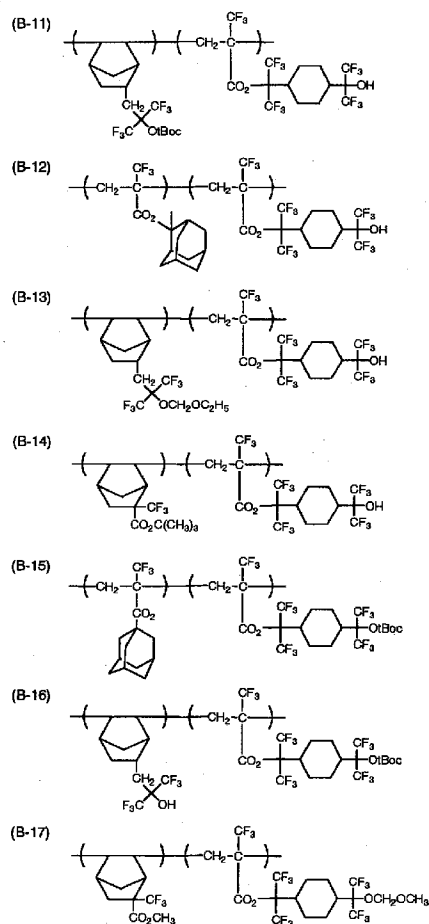
【化51】

30

40

50

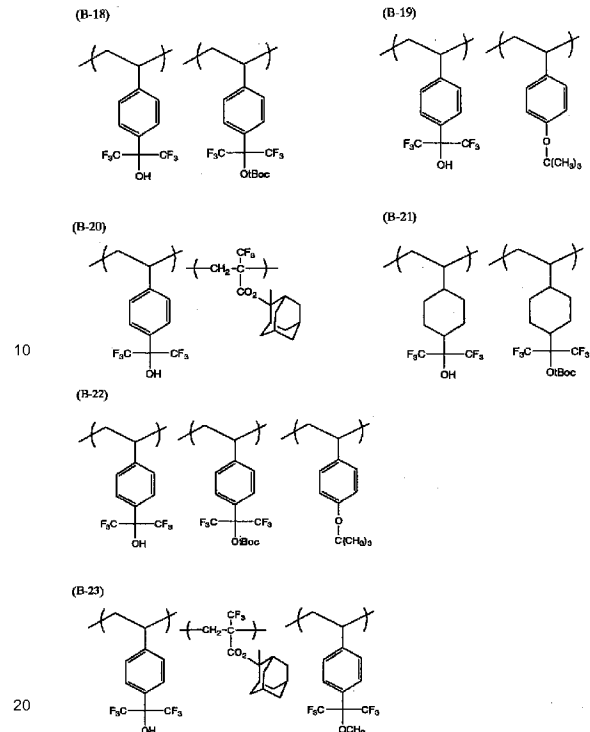
57



【0129】

【化52】

58



【0130】本発明の樹脂(B)の添加量は組成物の全固形分を基準として、一般的に50~99.5重量%、好ましくは80~99重量%、更に好ましくは90~98重量%の範囲で使用される。

【0131】[3](D)フッ素及び/又はシリコン系界面活性剤

本発明のポジ型レジスト組成物には、(D)フッ素及び/又はシリコン系界面活性剤を含有することが好ましい。即ち、本発明のポジ型レジスト組成物には、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤及びフッ素原子と珪素原子の両方を含有する界面活性剤のいずれか、あるいは2種以上を含有する。これらフッ素及び/又はシリコン系界面活性剤の添加は、現像欠陥の抑制及び塗布性の向上に効果を有する。

【0132】これらの界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号、特開昭61-226746号、特開昭61-226745号、特開昭62-170950号、特開昭63-34540号、特開平7-230165号、特開平8-62834号、特開平9-54432号、特開平9-5988号、米国特許5405720号、米国特許5360692号、米国特許5529881号、米国特許5296330号、米国特許5436098号、米国特許5576143号、米国特許5296143号、米国特許5294511号、及び、米国特許5824451号記載の界面活性剤を挙げることができ、下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。このような市販の界面活性剤として、例えばエフトップEF301、EF303、EF352(新秋田化成

(株)製)、フロラードFC430、431(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、R08(大日本インキ(株)製)、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106(旭硝子(株)製)、トロイゾルS-366(トロイケミカル社製)等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマーK P-341(信越化学工業(株)製)もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

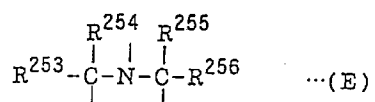
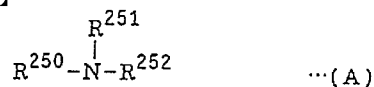
【0133】界面活性剤の配合量は、本発明のレジスト組成物溶液を基準として、通常0.1~10000ppm、好ましくは1~1000ppmである。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。

【0134】〔4〕(E)有機塩基性化合物

本発明のポジ型レジスト組成物は、活性光線又は放射線の照射後、加熱処理までの経時による性能変動(パターンのT-t o p形状形成、感度変動、パターン線幅変動等)や塗布後の経時による性能変動、更には活性光線又は放射線の照射後、加熱処理時の酸の過剰な拡散(解像度の劣化)を防止する目的で、酸拡散抑制剤として有機塩基性化合物を含有することが好ましい。有機塩基性化合物としては、例えば塩基性窒素を含有する、共役酸のpKa値で4以上の化合物が好ましく使用される。具体的には下記式(A)~(E)の構造を挙げることができる。

【0135】

【化53】



【0136】ここで、R²⁵⁰、R²⁵¹及びR²⁵²は、同一でも異なってもよく、水素原子、炭素数1~6個のアルキル基、炭素数1~6個のアミノアルキル基、炭素数1~6個のヒドロキシアルキル基又は炭素数6~20個の置換もしくは非置換のアリール基を表し、ここで、R²⁵¹とR²⁵²は、互いに結合して環を形成してもよい。R

²⁵³、R²⁵⁴、R²⁵⁵及びR²⁵⁶は、同一でも異なってもよく、炭素数1~6個のアルキル基を表す。更に好ましい化合物は、一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を2個以上有する含窒素塩基性化合物であり、特に好ましくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素原子を含む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキルアミノ基を有する化合物である。

【0137】好ましい具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルピリジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダゾール、イミダゾール、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換のプリン、置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは未置換のピラズリン、置換もしくは未置換のピペラジン、置換もしくは未置換のピペリジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。

【0138】特に好ましい化合物として、グアニジン、1,1-ジメチルグアニジン、1,1,3,3-テトラメチルグアニジン、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、N-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、4,5-ジフェニルイミダゾール、2,4,5-トリフェニルイミダゾール、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-アミノエチルピリジン、

【0139】3-アミノピロリジン、ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペリジン、4-アミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-ピペリジノピペリジン、2-イミノピペリジン、1-(2-アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、ピリミジン、2,4-ジアミノピリミジン、4,6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラズリン、3-ピラズリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-アミノエチル)モルフォリンなどが挙げられるがこれに限定され

るものではない。これらの含窒素塩基性化合物は、単独であるいは2種以上一緒に用いられる。

【0140】酸発生剤と有機塩基性化合物の組成物中の使用割合は、(酸発生剤)/(有機塩基性化合物)(モル比) = 2.5 ~ 300 であることが好ましい。該モル比が2.5未満では低感度となり、解像力が低下する場合があります。また、300を越えると露光後加熱処理までの経時でレジストパターンの太りが大きくなり、解像力も低下する場合がある。(酸発生剤)/(有機塩基性化合物)(モル比)は、好ましくは5.0 ~ 200、更に好ましくは7.0 ~ 150 である。

【0141】[5] (C) 溶剤類

本発明の組成物は、上記各成分を溶剤に溶解させて支持体上に塗布する。ここで使用する溶剤としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、ビルビン酸プロピル、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましく、これらの溶剤を単独あるいは混合して使用する。各成分を溶剤に溶解させる際に、固形分濃度は、一般に3 ~ 20重量%、好ましくは4 ~ 15重量%、さらに好ましくは5 ~ 10重量%とすればよい。

【0142】精密集積回路素子の製造などにおいてレジスト膜上へのパターン形成工程は、基板(例:シリコン/二酸化シリコン皮覆、ガラス基板、ITO基板等の透明基板等)上に、本発明のポジ型レジスト組成物を塗布し、次に活性光線又は放射線描画装置を用いて照射を行い、加熱、現像、リンス、乾燥することにより良好なレジストパターンを形成することができる。

【0143】本発明のポジ型レジスト組成物の現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-ブチルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類、等のアルカリ類の水溶液を使用することができ

る。更に、上記アルカリ類の水溶液にイソプロピルアルコール等のアルコール類、ノニオン系等の界面活性剤を適量添加して使用することもできる。これらの現像液の中で好ましくは第四アンモニウム塩、更に好ましくは、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、コリンである。

【0144】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明の内容がこれにより限定されるものではない。

【0145】<酸発生剤の合成>

合成例1(酸発生剤[Ia-1]の合成)

ジフェニルスルフォキシド50gをベンゼン800mLに溶解させ、ここに塩化アルミ200gを添加し、これを24時間80℃で攪拌した。反応終了後、反応液を氷2Lにゆっくりとそそぎ込んだ。ここに濃塩酸400mLを加え70℃で10分加熱した。反応液を室温まで冷却後、酢酸エチルで洗浄し、濾過した。濾液に、ヨウ化アンモニウム200gを蒸留水400mLに溶かしたものを加えた。析出した粉体を濾取、水洗、酢酸エチルで洗浄、乾燥し、スルフォニウムヨージド62gを得た。得られたスルフォニルヨージド48gをメタノール300mLに溶解し、これに酸化銀32gを加えて、4時間攪拌した。反応液をフィルター濾過した後、ビス(トリフルオロメチルスルフォニル)イミドと反応し、目的物である[Ia-1]32gを回収した。

【0146】合成例2(酸発生剤[IIb-1]の合成)

t-アミルベンゼン60g、ヨウ素酸カリウム40g、無水酢酸81g、ジクロロメタン170mLを混合し、氷浴にて冷却しながら濃硫酸66.8gを2時間かけて滴下した。反応液をそのまま2時間攪拌した後、室温で1晩攪拌、反応を完結させた。反応終了後、氷浴にて冷却しながら反応液に蒸留水50mLを滴下し、抽出、有機層を水、重曹水、水で洗浄、得られた有機層を濃縮し、ジ(t-アミルフェニル)ヨードニウム硫酸塩を40g得た。得られた硫酸塩とビス(トリフルオロメチルスルフォニル)イミドカリウム塩を塩交換反応することにより、目的物である[IIb-1]を得た。

【0147】<樹脂の合成>

合成例1(樹脂(B-1)の合成)

α -トリフルオロメチルアクリル酸t-ブチルエステル20g及び3-(5-ビスクロ[2,2,1]ヘプテン-2-イル)-1,1,1-トリフルオロ-2-(トリフルオロメチル)-2-プロパン-2-オール20gをTHF40gに溶解、窒素気流下にて70℃まで加熱した。そこへ、アゾ系重合開始剤V-65(和光純薬工業社製)2.0gを添加した。別途、 α -トリフルオロメチルアクリル酸t-ブチルエステル20g、3-(5-ビスクロ[2,2,1]ヘプテン-2-イル)-1,1,1-トリフルオロ-2-(トリフルオロメチル)-

2-プロパン-2-オール20g及びアゾ系重合開始剤V-65（和光純薬工業社製）2.0gをTHF40gに溶解させた溶液を準備し、それを重合が進行している反応溶液に4時間かけて滴下、更に70℃にて6時間反応させた。反応液を室温に戻した後、反応液にヘキサン300mlを添加、析出した樹脂を回収した。得られた樹脂をアセトン50gに溶解した後、再度ヘキサン50

0mlを添加して未反応モノマー及びオリゴマー成分を除去し、樹脂（B-1）を得た。以下、同様にして（B-2）～（B-23）の樹脂を合成した。下記表1に、樹脂（B-1）～（B-23）の繰り返し単位モル比、重量平均分子量、分散度（ M_w/M_n ）を示す。

【0148】

【表1】

樹脂	繰り返し単位 のモル比	重量平均 分子量	分散度
(B-1)	39/61	15200	1.35
(B-2)	42/58	24000	1.45
(B-3)	60/40	5200	1.38
(B-4)	61/39	16500	1.46
(B-5)	52/48	9500	1.52
(B-6)	59/41	19500	1.98
(B-7)	42/58	6500	1.35
(B-8)	43/57	28400	1.68
(B-9)	40/60	28600	1.34
(B-10)	53/47	12800	1.65
(B-11)	43/57	16800	1.68
(B-12)	41/59	28400	1.38
(B-13)	40/60	19800	1.69
(B-14)	38/62	8700	1.95
(B-15)	41/59	15200	1.46
(B-16)	40/60	19500	1.35
(B-17)	42/58	16900	1.42
(B-18)	48/52	15900	1.85
(B-19)	50/50	15000	1.55
(B-20)	41/59	12500	1.88
(B-21)	50/50	25000	1.68
(B-22)	50/30/20	16000	1.54
(B-23)	30/39/31	14600	1.95

【0149】〔実施例1～23及び比較例1〕下記表2に示す様に配合した固形分濃度6重量%の溶液を、0.1μmのフッ素樹脂フィルターで濾過してボジ型レジス

ト組成物を調製した。

【0150】

【表2】

	(A) 酸発生剤 (mg)	(B) 樹脂 (g)	(D) 界面 活性剤 (10mg)	(E) 有機 塩基性 化合物 (0.005g) (重量比)	(C) 溶剤 (重量比)
実施例 1	Ia-1(40)	B-1(2.0)	W-3	E-5	S-1/S-2=8/2
実施例 2	IIb-1(40)	B-2(2.0)	W-1	E-6	S-1/S-2=8/2
実施例 3	Ia-3(45)	B-3(1.9)	W-1	E-1/E-2=5/5	S-1/S-2=8/2
実施例 4	Ia-16(52)	B-10(2.3)	W-2	E-4	S-1/S-2=7/3
実施例 5	Ia-10(48)	B-16(2.2)	W-1	E-5	S-1/S-2=9/1
実施例 6	Ia-17(49)	B-4(2.2)	W-1	E-6	S-1/S-2=8/2
実施例 7	Ia-4(50)	B-17(2.3)	W-2	E-1/E-2=5/5	S-1/S-2=8/2
実施例 8	Ia-11(55)	B-11(2.1)	W-3	E-4	S-1/S-3=8/2
実施例 9	Ia-18(51)	B-18(2.7)	W-1	E-5	S-1/S-2=7/3
実施例 10	Ia-7(50)	B-5(2.1)	W-1	E-6	S-1/S-2=9/1
実施例 11	Ia-19(52)	B-19(2.8)	W-4	E-1/E-2=5/5	S-1/S-2=8/2
実施例 12	Ia-5(50)	B-12(2.0)	W-1	E-1	S-1/S-2=8/2
実施例 13	Ia-12(60)	B-20(2.1)	W-5	E-1/E-3=4/6	S-1/S-3=8/2
実施例 14	Ia-20(50)	B-21(2.0)	W-1	E-1	S-1/S-2=8/2
実施例 15	Ia-6(50)	B-6(2.4)	W-1	E-1/E-5=5/5	S-1/S-5=9/1
実施例 16	Ia-9(60)	B-22(3.1)	W-4	E-7	S-1/S-2=6/4
実施例 17	Ia-21(50)	B-13(2.0)	W-1	E-1	S-1/S-2=8/2
実施例 18	Ia-22(50)	B-23(2.9)	W-5	E-8	S-1/S-2=8/2
実施例 19	Ia-8(50)	B-7(2.5)	W-1	E-3	S-1
実施例 20	Ia-13(40)	B-14(1.9)	W-1	E-1	S-1/S-2=8/2
実施例 21	Ia-23(50)	B-15(2.1)	W-4	E-1	S-3/S-4=8/2
実施例 22	Ia-14(55)	B-8(2.1)	W-1	E-1/E-4=5/5	S-1/S-2=8/2
実施例 23	Ia-15(60)	B-9(1.8)	W-5	E-1	S-1/S-2=8/2
比較例 1	PAG-A(40)	B-1(2.0)	W-3	E-5	S-1/S-2=8/2

【0151】尚、上記表2中の略号は、以下を意味する。

W-1：メガファックF176（大日本インキ（株）製）（フッ素系）

W-2：メガファックR08（大日本インキ（株）製）（フッ素及びシリコン系）

W-3：ポリシロキサンポリマーKP-341（信越化学工業（株）製）

W-4：ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル

W-5：トロイゾルS-366（トロイケミカル（株）製）

【0152】E-1：1，5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン

E-2：ビス（1，2，2，6，6-ペンタメチル-4-ピペリジル）セバケート

E-3：トリオクチルアミン

E-4：トリフェニルイミダゾール

E-5：アンチピリン

E-6：2，6-ジイソプロピルアニリン

E-7：トリイソプロパノールアミン

E-8：テトラメチルアンモニウムヒドロキシサイド

【0153】S-1：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

S-2：プロピレングリコールモノメチルエーテル

S-3：乳酸エチル

S-4：エチルエーテルプロピオネート

S-5：γ-ブチロラクトン

【0154】PAG-A：トリフェニルスルホニウムノナフレート

【0155】得られたポジ型レジスト組成物について、LER（ラインエッジラフネス）評価及びネガ化（残膜）評価を次の通り行った。結果を表3に示す。

【0156】（1）LER（ラインエッジラフネス）評価

上記のように調製したポジ型レジスト組成物をスピナーを使用して反射防止膜（DUV42-6 Brewer Science, Inc. 製）を塗布したシリコンウエハー上に均一に塗布し、120℃で60秒間加熱乾燥を行い、膜厚0.1μmのポジ型レジスト膜を形成した。このレジスト膜に対し、F2レーザーマイクロステッパー（NA=0.60）を用いラインアンドスペース用マスクを使用してパターン露光し、露光後直ぐに110℃で90秒間ホットプレート上で加熱した。更に2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシサイド水溶液（TMAH水溶液）で23℃にて30秒間現像し、30秒間純水にてリンスした後、乾燥した。ラインパターンの長手方向のエッジ5μmの範囲について、エッジがあるべき基準線からの距離を測長SEM（日立

製作所社製 S-8840) により 50 ポイント測定し、標準偏差を求め、3 σ を算出した。値が小さいほど良好な性能であることを示す。

【0157】 (2) ネガ化評価

ヘキサメチルジシラザン (HMDS) を用いて 23℃で 20 秒間処理したシリコンウエハー上に各ポジ型レジスト組成物をスピンコーターにより厚さ 1000 Å に塗布し、真空吸着式ホットプレート上で 120℃で 60 秒間加熱乾燥した。次に、簡易型 F2 エキシマレーザー露光機 (リソテックジャパン社製 VUVES-4500) を用い、露光量を段階的に変化させてオープンフレーム露光した後、110℃で 90 秒間ウエハーを加熱し、0.262 規定 TMAH 水溶液でパドル現像後、純水で 30 秒間水洗しスピン乾燥した。現像処理後に膜厚を測定し、50~100 mJ の高露光量領域に於いて、レジスト膜が完全に溶解しているものを○、残膜が見られるものをネガ化の懸念があるものとして×とした。

【0158】

【表 3】

	ラインエッジラフネス (nm)	ネガ化評価
実施例 1	8.2	○
実施例 2	7.9	○
実施例 3	7.8	○
実施例 4	7.5	○
実施例 5	8.3	○
実施例 6	8.2	○
実施例 7	7.9	○
実施例 8	8.1	○
実施例 9	7.9	○
実施例 10	8.2	○
実施例 11	7.8	○
実施例 12	9.1	○
実施例 13	8.8	○
実施例 14	8.7	○
実施例 15	7.9	○
実施例 16	8.0	○
実施例 17	8.9	○
実施例 18	7.9	○
実施例 19	8.1	○
実施例 20	8.2	○
実施例 21	8.1	○
実施例 22	7.6	○
実施例 23	7.7	○
比較例 1	13.9	×

【手続補正書】

【提出日】平成 14 年 4 月 18 日 (2002. 4. 18)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【0159】表 3 の結果より、本発明のポジ型レジスト組成物は、ラインエッジラフネスが発生し難く、レジスト膜に露光して現像処理をした後に露光領域に残膜が発生し難いことが判る。

【0160】

【発明の効果】本発明により、ラインエッジラフネスが発生し難く、レジスト膜に露光して現像処理をした後に露光領域に残膜が発生し難いポジ型レジスト組成物を提供することができる。

【補正対象項目名】発明の名称

【補正方法】変更

【補正内容】

【発明の名称】 ポジ型レジスト組成物

フロントページの続き

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	タームコード* (参考)
C 0 8 F 32/04		C 0 8 F 32/04	
G 0 3 F 7/004	5 0 3	G 0 3 F 7/004	5 0 3 A
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R
(72) 発明者 佐々木 知也	静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内	F ターム (参考)	2H025 AA02 AA03 AA04 AB16 AC04
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地			AC08 AD03 BE07 BE10 BG00
真フイルム株式会社内			CB08 CB14 CB16 CB41 CB45
			CC04 CC20 FA17
			4J100 AA20 AB07 AL08 AR09 AR11
			BA02 BA03 BA04 BA05 BA06
			BA15 BA16 BB18 BC04 BC09
			CA01 JA38